

Université du Québec.

Mémoire présenté à l'Université du Québec à Trois-Rivières

comme exigence partielle de la maîtrise en physique

par

Pascal Larouche.

*Évolution temporelle d'une monocouche autoassemblée de
dodécanethiol sur support métallique: étude par spectroscopie
infrarouge.*

Directeur: Camille Chapados.

Décembre 2003.

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

*Ce sont ceux qui connaissent peu,
et non ceux qui connaissent beaucoup,
qui affirment aussi positivement
que tel ou tel problème ne sera jamais résolu
par la science.*

Charles Darwin

*If I were born a second time, I would
become not a physicist, but an artisan.*

Albert Einstein

Remerciements

Un travail de maîtrise ne peut se faire seul. C'est un long parcours sinueux parsemé d'embûches qui s'apparente beaucoup à l'ascension d'une montagne. Malgré l'ensemble des difficultés à peine envisagées initialement (mais ce n'était alors que partie remise, et comme de mauvaises pensées, elles ne m'ont pas quittés pendant deux ans), j'ai entrepris ce parcours avec entrain et plein de bonnes intentions. Mais c'est accompagné de toutes ces bonnes intentions que j'aurais pu trotter tout droit en enfer: d'où l'importance d'avoir le support de bons guides.

De nombreuse personnes doivent être dûment remerciées. A tout seigneur tout honneur: merci Camille et Jean-Joseph ^a (l'ordre dans lequel vos prénoms apparaissent n'a aucune signification, il ne fait que respecter l'ordre alphabétique). Votre dévouement n'a d'égal que votre génie. Je me dois également de remercier le plus sincèrement du monde M. Antippa et ce, pour deux raisons. La première, pour tout le temps qu'il a investi à mon apprentissage

a. Soyons un peu plus précis et formel, il s'agit en fait de Camille Chapados et Jean-Joseph Max, mes deux directeurs de maîtrise.

(parfois douloureux mais toujours satisfaisant) de la physique durant mes études sous-gradué. La deuxième, pour m'avoir fait rencontrer M. Chapados et Jean-Joseph ainsi que pour sa participation à l'élaboration de mon projet. J'ai aussi une dette importante envers le généreux M. Robert Thibeau. Dieu seul sait (et probablement que le diable s'en doute un peu) le nombre d'heures qu'il a investies pour la confection des diverses pièces que j'ai utilisées pour mes mesures; merci. Il ne faut pas que j'oublie de remercier le discret Michel Trudel. S'il y a un homme sur terre qui connaît tout de l'informatique, j'affirme sans hésiter que ça doit être lui. Et finalement, je me dois d'adresser de chaleureux remerciements à toute l'équipe de professeurs du département de physique pour l'excellente formation qu'ils m'ont prodiguée (quitte à froisser la susceptibilité de certains, j'affirme qu'elle est à coup sûr la meilleure de toute l'université) et à Aline Simoneau, la reine de toutes les secrétaires.

D'un point de vue plus personnel, j'aimerais remercier tout les membres de ma famille: Donald, Parise, Jimmy et Marilyn. Comme dit le renard au Petit Prince, *l'essentiel est invisible pour les yeux*. Peu de gens ont été conscients de toute l'aide et le support que vous m'avez apporté, support invisible mais essentiel.

Pour terminer, on affirme qu'il est possible de juger un homme aux amis qu'il a. Si tel est le cas, je dois être à coup sûr l'homme le plus chanceux en ville. Je n'essairai pas de mentionner tous vos noms. Je m'en voudrais d'en oublier. Mais vous savez qui vous êtes. Alors veuillez bien recevoir mes salutations les plus sincères.

Résumé

L'autoassemblage d'une monocouche de dodécane-thiol sur un support de laiton a été étudiée par spectroscopie infrarouge (*IR*).

La configuration utilisée pour la prise des spectres infrarouges est de type *Light-Pipe*^a (*LP*). Cette géométrie est obtenue en remplaçant dans un accessoire *ATR*^b le cristal par un tube métallique. Ce tube possède les dimensions adéquates qui permettent au faisceau infrarouge d'effectuer plusieurs réflexions à l'intérieur du tube. Cette approche originale dans l'étude de *SAM*^c sur un substrat métallique permet d'améliorer significativement la qualité des spectres enregistrée en augmentant le nombre de réflexions du faisceau infrarouge sur la monocouche. Cette technique est simple, abordable et donne une seconde fonction à un accessoire couramment utilisé en spectroscopie *IR*.

La déposition du dodécane-thiol a été réalisée sous un vide d'environ 13 Pa pendant 10 minutes. Des calculs d'exposition de la surface de laiton à la va-

a. Tube de lumière.

b. Pour *Attenuated Total Reflexion* (réflexion totale atténuée).

c. Pour *Self-Assembled Monolayer* (monocouche auto-assemblée).

peur de dodécane-thiol démontrent que la saturation de la surface est complète et qu'une couche monomoléculaire de dodécane-thiol est formée.

Une analyse par facteurs des spectres dans la région d'élongations CH a permis de déterminer que ce système est constitué de deux phases: une amorphe et une cristallisée. Ceci démontre que sous vide, le dodécane-thiol se dépose en monocouche amorphe. La déposition terminée, cette phase s'auto-organise en une phase cristalline. Après environ 700 heures, l'autoassemblage est complété.

Table des matières

1	Introduction	1
2	Méthode de mesures et de traitement de données	7
2.1	Géometrie ATR et <i>LP</i>	7
2.2	Loi de Beer-Lambert et géométrie <i>LP</i>	9
2.3	Analyse par facteurs	14
2.3.1	Théorie générale	15
2.3.2	Analyse par facteurs d'une <i>SAM</i>	16
2.3.3	Interprétation des coefficients	18
2.4	Normalisation des spectres infrarouges dans la configuration <i>LP</i>	28
2.5	Calcul des parties réelle n et imaginaire k de l'indice de réfraction du dodécane-thiol	29
2.6	Spectres infrarouges	31
3	Partie expérimentale	35
3.1	Spectromètre infrarouge	35
3.2	Échantillonnage	35
3.2.1	Support <i>ATR</i>	35
3.2.2	Support <i>LP</i>	36

3.2.3	Cellule à gaz	37
3.3	Traitement des spectres	38
3.4	Échantillons	38
3.4.1	Spectre <i>ATR</i> du dodécanethiol liquide.	39
3.4.2	Spectre de <i>SAM</i> de dodécanethiol.	39
3.4.3	Spectre de dodécanethiol gazeux	40
3.4.4	Spectre de <i>SAM</i> de dodécanethiol sur du chrome	40
4	Résultats et discussion	41
4.1	Couche monomoléculaire d'alcanethiol	41
4.1.1	Spectres infrarouges de la <i>SAM</i>	42
4.1.2	Intensité absorbée	45
4.1.3	Nombre de molécules et exposition	46
4.1.4	Saturation et couche monomoléculaire	48
4.1.5	Dépositon de dodécanethiol sur le chrome	53
4.1.6	Conclusion portant sur une monocouche d'alcanethiol .	53
4.2	Structure d'une <i>SAM</i> de dodécanethiol sur du laiton	54
4.2.1	Dodécanethiol gazeux, liquide et solide.	54
4.2.2	Analyse par facteurs	58
4.2.3	Structure d'une <i>SAM</i> de dodécanethiol sur du laiton .	62

5 Conclusion	68
6 Annexes	75
6.1 Annexe 1: Calculs d'exposition et de recouvrement	75
6.2 Annexe 2: Programmes de traitements de spectres	78
6.2.1 Traitement simple.	78
6.2.2 Traitement en série.	86

Table des figures

1	Schéma du parcours optique dans la monocouche.	10
2	Schématique de la géométrie du système.	22
3	Schéma d'une molécule de dodécanethiol.	32
4	Shéma des vecteurs de déplacements du groupe CH_2	34
5	Shéma des vecteurs de déplacements du groupe CH_3	34
6	Schéma des supports pour l' <i>ATR</i> et le <i>LP</i>	37
7	Sélection de 20 parmi 470 spectres infrarouges de <i>SAM</i> de dodécanethiol sur du laiton.	43
8	Évolution de l'intensité intégrée des spectres de la <i>SAM</i> de dodécanethiol sur le laiton.	45
9	Spectres expérimentaux de dodécanethiol déposé sur le laiton.	56
10	Spectres <i>ATR</i> , de k et n du dodécanethiol liquide.	57
11	Spectres de résidus résultant de l'analyse par facteurs.	59
12	Fractions de couverture des deux espèces.	60
13	Spectres des espèces propres de dodécanethiol sur le laiton. . .	61
14	Variation de la position de la bande $CH_2 - \nu_a$, $CH_2 - \nu_s$ et $CH_3 - \nu_s$ (<i>FR2</i>) d'une <i>SAM</i> de dodécanethiol sur du laiton. . .	64

Liste des tableaux

1	Attribution des bandes d'élongation $-CH-$ de chaînes hydrocarbonées sur différents substrats et en phase solide.	33
2	Attribution des bandes d'élongations $-CH-$ de chaînes hydrocarbonées sur des surfaces de <i>Cu</i> , <i>Ge</i> , <i>GaAs</i> et de laiton. .	44
3	Caractéristiques des différents travaux sur les <i>SAM</i> d'alcanethiol.	46
4	Grandeurs associées à la géométrie du système.	47
5	Grandeurs nécessaires au calcul de déposition.	48
6	Grandeurs nécessaires au calcul de l'exposition.	48
7	Grandeurs calculées.	52
8	Attribution des bandes d'élongations $-CH-$ pour le dodécane nethiol gazeux, liquide, solide et en monocouche.	55

1 Introduction

Depuis que Langmuir a démontré *qu'on peut avoir des films adsorbés qui constituent des gaz à deux dimensions, des liquides à deux dimensions et des solides à deux dimensions* [1], la chimie supramoléculaire a fait des progrès considérables. Ainsi, Lehn propose trois étapes au développement de cette discipline [2; 3], *i)* la reconnaissance moléculaire et la préorganisation, *ii)* l'étude de l'autoassemblage d'architectures supramoléculaires sophistiquées et *iii)* l'évolution et l'adaptation des systèmes supramoléculaires.

Une contribution intéressante à la chimie supramoléculaire a été réalisée par Nuzzo et Allara dans leur article abordant pour la première fois l'étude de la structure d'une SAM^d sur un substrat d'or [4]. Si on considère qu'une SAM peut servir de fondation à une structure supramoléculaire plus complexe, on classe le travail de Nuzzo et Allara dans la première catégorie de Lehn. Mais il est également possible d'étudier l'assemblage d'une monocouche en tant que structure supramoléculaire bien définie (Pour éviter les répétitions, nous utiliserons les expressions film, monocouche et film monomoléculaire pour désigner une SAM). C'est sous cet angle que la majorité des chercheurs ont

d. Pour *Self-Assembled Monolayer*.

abordé l'étude des *SAM*.

L'étude des *SAM* implique quatre volets distincts: le type de molécules utilisées, la technique de déposition, le choix du substrat et la technique privilégiée pour la caractérisation du film. Cette structure simple permet d'organiser l'abondante littérature sur les films monomoléculaires. Comme une revue sur le sujet est donnée dans [5; 6; 7; 8], nous présenterons seulement les résultats de quelques travaux sur des *SAM* d'alcanethiol déposés sur l'or par évaporation ou à partir de solutions puis étudiées par microscopie électronique et spectroscopie infrarouge. Ce résumé permettra de montrer que l'évolution temporelle et les changements de phase d'une *SAM* constituent un problème pertinent et que la spectroscopie infrarouge peut contribuer à son étude.

Le travail de Poirier et de ces collaborateurs en microscopie électronique a permis d'éclairer le mécanisme d'autoassemblage d'une *SAM* sur l'or [9; 10; 11; 12]. Les auteurs démontrent que l'assemblage d'une *SAM* passe par essentiellement cinq phases. Ils montrent qu'à 35 °C et à densité élevée ($\approx 25 \text{ \AA}^2/\text{molécule} = 4 \times 10^{18} \text{ molécules /m}^2 = 6.6 \text{ } \mu\text{moles/m}^2$),

les molécules se distribuent dans deux phases distinctes: la première non-organisée similaire à un liquide et la seconde organisée similaire à un cristal. Dans une autre série d'articles, ces chercheurs mettent en évidence le rôle du substrat d'or dans l'organisation du film en contraignant les molécules à l'intérieur de domaines réguliers séparés par des défauts du réseau [13; 14]. De plus, ils abordent l'impact de l'adsorption des molécules d'alcanethiol sur la répartition des atomes d'or du substrat [15; 16]. Ainsi, ce qui ressort du travail de Poirier et de ses collaborateurs, c'est une vision dynamique d'une *SAM* où différentes phases peuvent coexister. Ils montrent que l'évolution temporelle de l'autoassemblage d'une monocouche d'alcanethiol constitue un problème pertinent qui n'est pas entièrement résolu.

De plus, même si la spectroscopie infrarouge n'est pas aussi couramment utilisée que d'autres techniques de caractérisation (par exemple, la diffraction des rayons X (*GIXD*), d'atomes (*LEAD*), d'électrons (*LEED*) ou par des techniques spectroscopiques comme celle des rayons X photoélectrique (*XPS*) ou Raman (*SERS*)), elle peut être utile pour la détermination de la structure de films monomoléculaires (pour une revue des résultats obtenues sur des *SAM* par les différentes techniques mentionnées précé-

demment, voir [8]). Dans leurs travaux fondateurs, Allara et Nuzzo [4; 17; 18] ont abondamment utilisée la spectroscopie infrarouge pour déterminer l'orientation des molécules. Quelques publications ont démontré l'utilité de cette spectroscopie. Notons par exemple Nuzzo et *al* [19; 20], Bensebaa et *al* [21], Walczak et *al* [22] ainsi que Porter et *al* [23]. L'ensemble de ces travaux a permis de forger une représentation claire et cohérente de la structure et des caractéristiques d'une SAM d'alcanethiol. Il ressort de ces travaux que *i)* l'axe des molécules est incliné de 20° à 34° par rapport à la normale, *ii)* la structure des molécules avec des chaînes de 15 atomes de carbone et plus est en conformation tout-trans, *iii)* pour les chaînes plus courtes, il y a présence de défauts de conformations et *iv)* l'augmentation de la température génère des défauts. A plus de 380 °C, les effets sont irréversibles.

L'objectif de ce travail est d'étudier par spectroscopie infrarouge l'évolution temporelle et l'autoassemblage d'un film monomoléculaire de dodécane-thiol sur le laiton comme entité supramoléculaire bien définie.

Les spectres infrarouges seront pris dans une configuration de type *Light-*

Pipe^e (*LP*). La configuration *LP* est réalisée en remplaçant dans un support *ATR*^f cylindrique le cristal par un tube métallique possédant les dimensions adéquates permettant au faisceau infrarouge d'effectuer plusieurs réflexions à l'intérieur du tube. L'utilisation de cette géométrie pour l'étude de *SAM* d'alcanethiol constitue un moyen original d'augmenter la qualité des spectres infrarouges. En effet, une des raisons pour laquelle la spectroscopie infrarouge n'est pas couramment utilisée est la difficulté d'obtenir des spectres de films monomoléculaire de bonne qualité. De plus, cette approche simple et abordable permet de donner à un accessoire *ATR* une deuxième fonction.

L'évolution temporelle de la *SAM* de dodécane-thiol sur le laiton sera mis en évidence à l'aide de l'analyse par facteurs. Cette approche consiste à traiter les spectres infrarouges comme des vecteurs. L'analyse par facteurs est complétée lorsque les spectres de base et les coordonnées de chacun des spectres dans cette base sont déterminées. Ainsi, l'analyse par facteurs permet de calculer le spectre des espèces constituant le film monomoléculaire et de suivre leur évolution dans le temps. Nous démontrerons que les coordonnées obtenus correspondent à la fraction de couverture de chacune des

e. Tube de lumière.

f. Pour *Attenuated Total Reflexion*.

espèces.

Finalement, les spectres d'espèces ainsi obtenus permettront de connaître l'organisation moléculaire de la monocouche de dodécane-thiol sur le laiton. Explicitement, ceci sera réalisé en comparant les spectres d'espèces à ceux du dodécane-thiol en phase gazeuse, liquide et solide de même qu'aux spectres de *SAM* de la littérature. Ainsi, on montrera qu'il est possible de suivre l'autoassemblage d'un film monomoléculaire de dodécane-thiol sur substrat métallique tel que le laiton afin d'en déterminer la dynamique d'organisation.

2 Méthode de mesures et de traitement de données

2.1 Géométrie ATR et *LP*

La spectroscopie infrarouge est un outil utile pour la caractérisation des *SAM* [20; 23; 24; 19; 21; 25; 26; 27]. La géométrie habituelle pour l'échantillonnage par réflexion pour une *SAM* est celle permettant une seule réflexion à angle rasant sur l'échantillon. Par ailleurs, pour l'étude de minces couches de poudre à la surface d'un métal, Hansen et ses collaborateurs [28; 29; 30; 31] ont développé une méthode appelée géométrie *LP*. Cette technique consiste à déposer l'échantillon sur la face interne d'un tube métallique avant d'y faire pénétrer le faisceau infrarouge. Si l'angle d'incidence est correctement choisi, le faisceau effectuera plusieurs réflexions sur les parois du tube avant de ressortir par l'autre extrémité pour être analysé.

Pour un angle d'incidence de φ à l'intérieur d'un tube de longueur ζ et de diamètre interne d_{tube} , le nombre N_r de réflexions effectué par le faisceau est donné par:

$$N_r = \frac{\zeta}{d_{tube}} \tan(\varphi) \quad (1)$$

Pour un diamètre (7 mm) suffisamment grand devant la longueur d'onde du faisceau (de 2 μm à 25 μm), on peut considérer que cette configuration permet de générer N_r réflexions du faisceau infrarouge sur un substrat métallique plat.

Ainsi, soit I_o et I l'intensité mesurée avant et après que le faisceau ait traversé l'échantillon, on peut écrire:

$$[(1 - R_i)^2 R_m T^2]^{N_r} I_o = I \quad (2)$$

où R_i représente le coefficient de réflexion à l'interface *air-monocouche*, R_m le coefficient de réflexion à l'interface *monocouche-métal* et T la transmission à travers de la monocouche. La valeur de ces coefficients est comprise entre 0 et 1. Ainsi, une transmission T égal à l'unité implique que tout le signal traverse la monocouche (pas d'absorption) et à l'opposé, une valeur nulle indique que l'intensité à la sortie de la *SAM* est 0. Quant au coefficient de réflexion, $R_i = 1$ implique que tout le signal est réfléchi alors que $R_i = 0$ indique que tout le signal pénètre dans la monocouche.

La figure 1 illustre l'origine de la relation précédente. La fraction d'intensité qui traverse l'interface *air-monocouche* est donnée par $1 - R_i$. Le passage à travers la monocouche contribue à la diminution d'intensité d'un facteur T . Quant à la réflexion sur le métal, la fraction réfléchie est donnée par R_m . Puisqu'il y a deux passages à travers la monocouche et à l'interface *air-monocouche*, les coefficients T et $(1 - R_i)$ apparaissent au carré dans l'expression reliant I à I_o ^a.

2.2 Loi de Beer-Lambert et géométrie LP

Pour l'interprétation des spectres, il est important de déterminer si les intensités I et I_o obéissent à la loi de Beer-Lambert. Cette condition est vérifiée à partir de l'équation 2. Puisque le laiton est conducteur, $R_m \approx 1$ et l'équation 2 devient [32]:

$$[(1 - R_i)^2 T^2]^{N_r} I_o \simeq I \quad (3)$$

a. L'équation 2 est une simplification: on a négligé les multiples composantes superposées constituant le faisceau analysé.

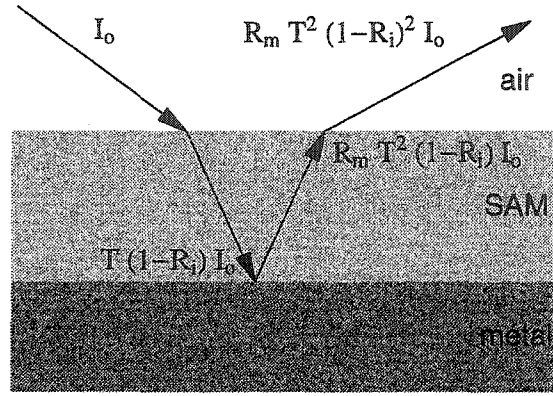


FIG. 1 – Schéma du parcours optique dans la monocouche. I_o est l'intensité incidente alors que R_i est le coefficient de réflexion de la monocouche, R_m celui du métal alors que T est le coefficient de transmission au travers de la monocouche.

ou encore:

$$-\ln\left(\frac{I}{I_o}\right) \simeq -2N_r \ln((1 - R_i) T) \quad (4)$$

$$\simeq -2N_r \ln(1 - R_i) - 2N_r \ln(T) \quad (5)$$

$$\simeq -2N_r \ln(1 - R_i) + 2N_r c l \alpha \quad (6)$$

où $2l$ est le parcours optique (la distance que traverse la lumière à travers la monocouche), c la concentration de l'échantillon et α les coefficients d'absorption.

Puisque l'air et la monocouche sont deux milieux non-magnétiques et non-conducteurs, les coefficients de réflexion pour la partie perpendiculaire R_s et parallèle R_p du champ électrique sont donnés par [32]:

$$R_s = \left[\frac{(n_{air}/n_m) \cos(\varphi_{air}) - \cos(\frac{\pi}{2} - \varphi_m)}{(n_{air}/n_m) \cos(\varphi_{air}) + \cos(\frac{\pi}{2} - \varphi_m)} \right]^2 \quad (7)$$

et:

$$R_p = \left[\frac{-\cos(\varphi_{air}) + (n_{air}/n_m) \cos(\frac{\pi}{2} - \varphi_m)}{\cos(\varphi_{air}) + (n_{air}/n_m) \cos(\frac{\pi}{2} - \varphi_m)} \right]^2 \quad (8)$$

où n_{air} et n_m sont les indices de réfraction de l'air et de la monocouche et φ_{air} et φ_m les angles d'incidence du faisceau sur la monocouche et le métal, respectivement. Puisque dans la géométrie *LP* on a $n_{air} = 1$, $n_m = 1.4589$ [33], $\varphi_{air} = \pi/4$ et $\varphi_m = 0.506$, on trouve que $R_s = 0.082$ et $R_p = 0.007$. Il s'ensuit que seulement une faible fraction du signal est réfléchi à l'interface *air-monocouche* pour des champs possédant une polarisation *s* et *p*. Puisqu'un champ électrique peut toujours être exprimé comme une combinaison linéaire d'une composante transversale et parallèle au plan d'incidence, l'approximation $R_i \approx 0$ est valable dans la situation présente et l'équation 4 devient:

$$-\ln\left(\frac{I}{I_o}\right) \simeq 2N_r c l \alpha \quad (9)$$

Ainsi, les spectres mesurés dans la configuration *LP* sont bien des spectres d'absorption proportionnels au nombre de réflexions, à la concentration et au parcours optique, en accord avec la loi de Beer-Lambert [34]. Cette caractéristique constitue le principal avantage de la technique. Habituellement, les spectres de *SAM* correspondent à l'intensité absorbée lors d'une réflexion unique. Une géométrie *LP* permet d'élever le nombre de réflexions à N_r , ce qui augmente d'un facteur $\sqrt{N_r}$ le rapport signal sur bruit.

Dans ce travail, l'intensité I_o du faisceau avant de pénétrer à l'intérieur de la monocouche a été remplacée par l'intensité du faisceau après avoir parcouru le tube de laiton sans échantillon. Mais puisque la fraction du signal réfléchi par un métal est près de l'unité, ce spectre d'intensité est une bonne approximation de I_o .

Si la monocouche est composée de plusieurs espèces de molécules, lors d'une réflexion, différentes portions du faisceau infrarouge peuvent être absorbées par différentes espèces de molécules. De plus, cette distribution du

faisceau infrarouge sur les espèces constituant la monocouche peut être différente à chaque réflexion. Supposons que le faisceau infrarouge se distribue sur p espèces de molécules différentes. Soit I_u l'intensité totale du faisceau incident après une réflexion donnée, on peut écrire:

$$I_u = \sum_{s=1}^p i_s^u \quad (10)$$

où i_s^u est l'intensité de la portion s du faisceau lors de la réflexion u . Les distributions d'intensités i_s^u peuvent changer d'une réflexion à l'autre: $i_s^m \neq i_s^n$ pour $m \neq n$. Ainsi, les N_r réflexions pourraient ne pas être toutes équivalentes. Mais on peut toujours écrire:

$$\sum_{u=1}^{N_r} I_u = \sum_{u=1}^{N_r} \sum_{s=1}^p i_s^u \quad (11)$$

$$\frac{1}{N_r} \sum_{u=1}^{N_r} I_u = \frac{1}{N_r} \sum_{u=1}^{N_r} \sum_{s=1}^p i_s^u \quad (12)$$

$$\bar{I} = \sum_{s=1}^p \left(\frac{1}{N_r} \sum_{u=1}^{N_r} i_s^u \right) \quad (13)$$

$$= \sum_{s=1}^p \bar{i}_s \quad (14)$$

où \bar{i}_s est la distribution d'intensité moyenne pour une réflexion du faisceau.

Si I_o est l'intensité de référence, on trouve:

$$\frac{\bar{I}}{I_o} = \frac{1}{I_o} \sum_{s=1}^p \bar{i}_s \quad (15)$$

Cette équation décrit comment l'intensité du faisceau est atténuée lors d'une réflexion: en moyenne, après N_r réflexions, chaque portion du faisceau aura été atténuée d'une même proportion. Ainsi, les réflexions sont équivalentes si on considère une moyenne sur la distribution des intensités.

2.3 Analyse par facteurs

L'analyse par facteurs est un outil d'étude pratique en spectroscopie infrarouge. Elle permet d'obtenir le spectre des espèces constituant un mélange et les coordonnées associés aux spectres expérimentaux. Les sections qui suivent ont pour but de présenter la théorie générale de l'analyse par facteurs, le cas particulier d'une *SAM* sur du laiton et l'interprétation des coordonnées des spectres pour ce cas particulier.

2.3.1 Théorie générale

Soit N le nombre de points de chaque spectres. Considérons une série de η spectres associés à un système en évolution comme des vecteurs d'un espace vectoriel de dimension N . L'analyse par facteurs sera complétée lorsqu'on aura trouvé une base physiquement acceptable et les coordonnées de tous les spectres dans cette base. On cherche:

$$S_i = \sum_{m=1}^n \theta_{im} b_m \quad (16)$$

où S_i est un spectre expérimental, b_m un vecteur de base (spectre d'espèce), n le nombre de vecteurs dans la base avec $0 < n \leq N$ et θ_{im} , les coordonnées de S_i dans cette base où $1 \leq i \leq \eta$. Elle sera acceptable si les b_m comme les S_i obéissent à la loi de Beer-Lambert.

Une fois la base déterminée, le calcul des coordonnées des spectres se fait à l'aide d'un algorithme de minimisation. A cette fin, définissons la fonction résidu R_i par:

$$R_i = \sum_{j=1}^N (S_{ij} - \sum_{m=1}^n \theta_{im} b_{mj})^2 \quad (17)$$

où l'indice j dénote les points du spectre correspondant. Les b_{mj} étant choisis, la minimisation de cette fonction permet de trouver les θ_{im} .

Pour chaque spectre expérimental, la valeur de l'analyse par facteurs peut être appréciée selon la forme de la fonction résidu minimisée. Si cette fonction est faible et n'est constituée que de bruit, le choix des espèces est alors adéquat. Dans le cas contraire, des vecteurs de base supplémentaires doivent être ajoutés jusqu'à l'obtention d'une fonction résidu satisfaisante pour chaque spectre expérimental.

2.3.2 Analyse par facteurs d'une SAM

Trois hypothèses concernant l'évolution d'une SAM sont nécessaires pour l'obtention des vecteurs recherchés: *i*) initialement, les molécules sont toutes dans un état amorphe, *ii*) une fois le système à l'équilibre, les molécules sont toutes dans le même état organisé et *iii*), les molécules passent directement de l'état amorphe à l'état organisé (voir [35; 36; 37; 38; 39] pour une approche plus générale). Alors, en accord avec ces hypothèses, on peut écrire:

$$b_1 = S_1 \quad (18)$$

et:

$$b_2 = S_\eta \quad (19)$$

ou encore:

$$S_i = \theta_{i1} b_1 + \theta_{i2} b_2 \quad (20)$$

$$= \theta_{i1} S_1 + \theta_{i2} S_\eta \quad (21)$$

Dans ce modèle à deux espèces, on suppose implicitement que les deux spectres choisis comme vecteurs de base forment des spectres d'espèces pures. La façon de vérifier que la base formée avec le premier et le dernier spectre possède bien cette propriété est la suivante. Soit S'_1 et S'_η définis par:

$$S'_1 = S_1 + \epsilon_1 S_\eta \quad (22)$$

et:

$$S'_\eta = S_\eta + \epsilon_\eta S_1 \quad (23)$$

On cherche une valeur pour ϵ_1 et ϵ_η pour lesquelles S'_1 et S'_η sont deux nouveaux spectres de base adéquats. Si les seules valeurs acceptables pour ϵ_1 et ϵ_η sont zéro, alors la base sélectionnée est correcte. Si ϵ_1 et ϵ_η ne sont pas nuls, l'analyse par facteurs doit alors être réalisée avec S'_1 et S'_η . Dans le modèle de cristallisation à deux espèces, un ϵ_1 différent de zéro implique au départ que la monocouche n'est pas composée uniquement de molécules dans l'état amorphe tandis qu'un ϵ_η non nul indique qu'il y a encore des molécules dans l'état amorphe alors que le système est à l'équilibre.

2.3.3 Interprétation des coefficients

Les coefficients θ_{i1} et θ_{i2} ont été introduit à la section 2.3.1 comme les coordonnées des spectres expérimentaux dans la base formée par S_1 et S_η . Il reste à déterminer leur sens physique. L'interprétation des coordonnées θ_{i1} et θ_{i2} est trouvée à partir de l'équation 9:

$$-\frac{1}{2N_r} \ln\left(\frac{I}{I_o}\right) = cI\alpha \quad (24)$$

où I et I_o correspondent respectivement, à l'intensité avec et sans l'échantillon dans le tube.

Considérons premièrement un cas simple: le signal infrarouge traverse successivement deux échantillons distincts, c'est-à-dire que le faisceau traverse le volume V_1 occupé par les molécules de la première espèce puis le volume V_2 occupé par les molécules de la seconde. Dans cette situation précise, la loi de Beer-Lambert est applicable et on pose:

$$-\frac{1}{2N_r} \ln\left(\frac{I}{I_o}\right) = \sum_{i=1}^2 c_i l_i \alpha_i \quad (25)$$

$$= c_1 l_1 \alpha_1 + c_2 l_2 \alpha_2 \quad (26)$$

$$= \frac{N_1}{V_1} l_1 \alpha_1 + \frac{N_2}{V_2} l_2 \alpha_2 \quad (27)$$

où les indices 1 et 2 dénotent le premier et le deuxième échantillon alors que N_i et l_i désignent le nombre de particules et la moitié du parcours optique.

Supposons maintenant que les deux échantillons soient mélangés mais que le faisceau *voit* toujours toutes les molécules des deux espèces. Posons:

$$-\frac{1}{2N_r} \ln\left(\frac{I}{I_o}\right) = \frac{N_1}{V_1 + V_2} \bar{l} \alpha_1 + \frac{N_2}{V_1 + V_2} \bar{l} \alpha_2 \quad (28)$$

$$\equiv \frac{N_1}{V_T} \bar{l} \alpha_1 + \frac{N_2}{V_T} \bar{l} \alpha_2 \quad (29)$$

où le volume total occupé par les échantillons 1 et 2 est V_T . Dans l'équation 25, les distances l_1 et l_2 sont bien définies car les deux échantillons sont distincts: le faisceau infrarouge traverse le premier puis le deuxième. Par contre, dans l'équation 28 représentant le mélange de deux espèces, ces mêmes grandeurs ont été remplacées par \bar{l} , le parcours optique moyen défini par:

$$\bar{l} = \frac{1}{2} \frac{t_1}{\cos(\varphi_m^1)} + \frac{1}{2} \frac{t_2}{\cos(\varphi_m^2)} \quad (30)$$

où φ_m^1 et φ_m^2 sont les angles d'incidences du faisceau sur le métal lorsqu'il se propage dans les molécules de la première et de la deuxième espèce et t_1 et t_2 l'épaisseur d'un film formé par les molécules de la première et de la deuxième espèce. Supposons que les indices de réfraction des deux espèces soient similaires, c'est donc dire que $\varphi_m^2 = \varphi_m^1 + \varepsilon$ où ε est une petite quantité, alors on a:

$$\cos(\varphi_m^2) = \cos(\varphi_m^1 + \varepsilon) \quad (31)$$

$$= \cos(\varphi_m^1) \cos(\varepsilon) - \sin(\varphi_m^1) \sin(\varepsilon) \quad (32)$$

$$\simeq \cos(\varphi_m^1) (1) - \sin(\varphi_m^1) \varepsilon \quad (33)$$

$$\simeq \cos(\varphi_m^1) \quad (34)$$

$$\equiv \cos(\varphi_m) \quad (35)$$

Ainsi, l'équation 30 devient:

$$\bar{l} = \frac{1}{2} \frac{t_1}{\cos(\varphi_m)} + \frac{1}{2} \frac{t_2}{\cos(\varphi_m)} \quad (36)$$

$$= \frac{1}{\cos(\varphi_m)} \frac{1}{2} (t_1 + t_2) \quad (37)$$

$$= \frac{1}{\cos(\varphi_m)} \bar{t} \quad (38)$$

où \bar{t} est l'épaisseur moyenne du film.

La figure 2 illustrant la géométrie du système montre que l'épaisseur moyenne \bar{t} est défini à partir de relation suivante:

$$\bar{t} = \frac{N_1 t_1}{N_1 + N_2} + \frac{N_2 t_2}{N_1 + N_2} \quad (39)$$

Ainsi, l'équation 36 implique que la *SAM* peut être traitée comme un film monomoléculaire d'épaisseur \bar{t} .

A noter que la loi de Snell-Descartes [32] permet de relier φ_m à φ_{air} de la façon suivante:

$$\varphi_m = \arcsin\left(\frac{n_{air}}{n_m} \sin \varphi_{air}\right) \quad (40)$$

où n_m est l'indice de réfraction moyen de la monocouche et n_{air} celui de l'air.

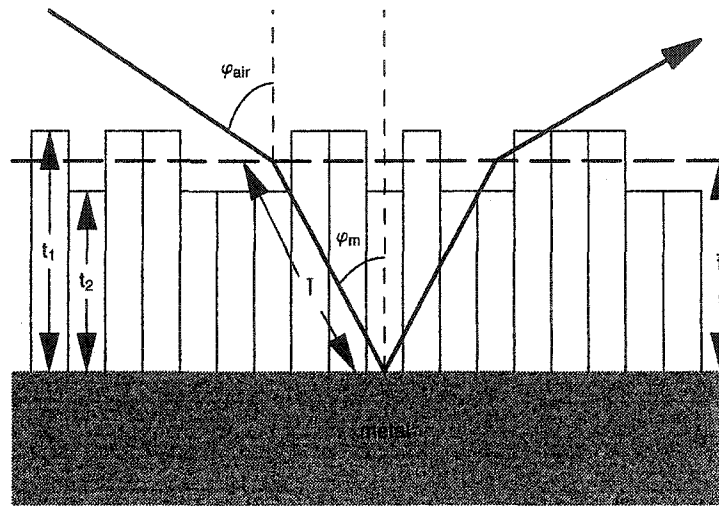


FIG. 2 – Représentation schématique de la géométrie du système. Le trait plein représente la marche d'un rayon lumineux. Les rectangles de différentes hauteurs correspondent aux deux types de molécules constituant la SAM. La hauteur moyenne est donnée par l'équation 39.

L'importante équation 28 a été écrite sans justification. Pour l'obtenir, il suffit de noter que le spectre d'absorption d'un système, qu'il soit composé

de deux échantillons distincts ou mélangés doit être identique, dans la mesure où on a supposé que le faisceau *voit* toujours toutes les molécules du système. Dans ce cas, le membre de droite de l'équation 25 est égal à celui de l'équation 28. On a:

$$\frac{N_1}{V_1} l_1 \alpha_1 + \frac{N_2}{V_2} l_2 \alpha_2 = \frac{N_1}{V_T} \bar{l} \alpha_1 + \frac{N_2}{V_T} \bar{l} \alpha_2 \quad (41)$$

Puisque les coefficients d'absorption α_1 et α_2 sont quelconques, la dernière égalité sera vérifiée si et seulement si:

$$\frac{N_1}{V_1} l_1 = \frac{N_1}{V_T} \bar{l} \quad (42)$$

et:

$$\frac{N_2}{V_2} l_2 = \frac{N_2}{V_T} \bar{l} \quad (43)$$

En combinant ces deux équations, on trouve:

$$l_2 = \frac{V_2}{V_1} l_1 \quad (44)$$

La dernière équation est la condition sous laquelle les équations 25 et 28 sont cohérentes. Elle décrit la façon dont doivent être séparé puis réunie les

deux échantillons. Si s_1 et s_2 sont la surface formée par le premier et le deuxième échantillon et traversée par le faisceau, l'équation précédente peut être réécrite:

$$l_2 = \frac{s_2 l_2}{s_1 l_1} l_1 \quad (45)$$

$$s_1 = s_2 \quad (46)$$

Cette dernière équation implique que les surfaces formées par le premier et deuxième échantillon doivent être égales pour que l'équation 28 soit exacte.

Soient ϑ_1 et ϑ_2 la fraction de couverture de l'espèce 1 et 2. Soit ϕ_1 et ϕ_2 les aires moléculaires des molécules de la première et de la deuxième espèce et ϕ_T la surface totale de métal recouverte par les molécules. Pour plus de simplicité, on suppose que cette surface est complètement recouverte par les molécules (ce point important sera démontré à la section 4.1). Les fractions de couverture peuvent alors être écrites:

$$\vartheta_1 = \frac{N_1 \phi_1}{\phi_T} \quad (47)$$

et:

$$\vartheta_2 = \frac{N_2 \phi_2}{\phi_T} \quad (48)$$

L'épaisseur moyenne d'un film composé de ces deux types de molécules peut maintenant être calculée à l'aide de ces deux quantités. On trouve:

$$\bar{t} = \vartheta_1 t_1 + \vartheta_2 t_2 \quad (49)$$

Cette expression pour \bar{t} permet de justifier la définition de \bar{t} à équation 36.

En effet, on a:

$$\bar{l} = \vartheta_1 \frac{t_1}{\cos(\varphi_m)} + \vartheta_2 \frac{t_2}{\cos(\varphi_m)} \quad (50)$$

$$= \frac{1}{\cos(\varphi_m)} (\vartheta_1 t_1 + \vartheta_2 t_2) \quad (51)$$

$$= \frac{\bar{t}}{\cos(\varphi_m)} \quad (52)$$

En utilisant les équations 50, 47 et 48, la relation 28 décrivant l'intensité absorbée peut maintenant être réécrite:

$$- \ln\left(\frac{I}{I_o}\right) = \frac{2N_r}{\cos(\varphi_m)} \left(\frac{N_1}{V_T} \bar{t} \alpha_1 + \frac{N_2}{V_T} \bar{t} \alpha_2 \right) \quad (53)$$

$$= \frac{2N_r}{\cos(\varphi_m)} \left(\frac{N_1}{\phi_T} \alpha_1 + \frac{N_2}{\phi_T} \alpha_2 \right) \quad (54)$$

$$= \frac{2N_r}{\cos(\varphi_m)} \left(\alpha_1 \vartheta_1 \frac{1}{\phi_1} + \alpha_2 \vartheta_2 \frac{1}{\phi_2} \right) \quad (55)$$

Définissons K_1 et K_2 par:

$$K_1 \equiv \frac{2N_r}{\phi_1 \cos(\varphi_m)} \quad (56)$$

et:

$$K_2 \equiv \frac{2N_r}{\phi_2 \cos(\varphi_m)} \quad (57)$$

l'équation 53 devient ainsi:

$$- \ln\left(\frac{I}{I_o}\right) = \vartheta_1(K_1 \alpha_1) + \vartheta_2(K_2 \alpha_2) \quad (58)$$

Les ϑ_1 et ϑ_2 sont les fractions de couverture de l'espèces 1 et 2, respectivement. Dans le cas plus général où la monocouche se transforme au fil du temps, c'est-à-dire s'il y a une transformation des molécules de l'espèce 1 en celles de l'espèce 2, seules varieront les fractions de couverture. Si l'indice i est utilisé pour marquer la variation temporelle de l'intensité adsorbée, alors l'équation 58 devient:

$$- \ln\left(\frac{I_i}{I_o}\right) = \vartheta_{i1}(K_1 \alpha_1) + \vartheta_{i2}(K_2 \alpha_2) \quad (59)$$

L'interprétation physique des coefficients d'analyse par facteurs est déterminée à partir de l'équation précédente. En effet, en accord avec le modèle

de cristallisation à deux espèces, on a:

$$- \ln\left(\frac{I_1}{I_o}\right) = \vartheta_{11}(K_1 \alpha_1) + \vartheta_{12}(K_2 \alpha_2) \quad (60)$$

$$= \vartheta_{11}(K_1 \alpha_1) \quad (61)$$

$$= K_1 \alpha_1 \quad (62)$$

$$\equiv b_1 \quad (63)$$

car $\vartheta_{12} = 0$ pour le premier spectre puisqu'on a supposé qu'initialement il n'y a pas de molécules de la seconde espèce. On a également que:

$$- \ln\left(\frac{I_\eta}{I_o}\right) = \vartheta_{\eta 1}(K_1 \alpha_1) + \vartheta_{\eta 2}(K_2 \alpha_2) \quad (64)$$

$$= \vartheta_{\eta 2}(K_2 \alpha_2) \quad (65)$$

$$= K_2 \alpha_2 \quad (66)$$

$$\equiv b_2 \quad (67)$$

car $\vartheta_{\eta 1} = 0$ puisqu'on a supposé qu'à l'équilibre il n'y avait pas de molécules de la première espèce.

A la lumière des derniers résultats, l'équation 59 devient:

$$- \ln\left(\frac{I_i}{I_o}\right) = \vartheta_{i1} b_1 + \vartheta_{i2} b_2 \quad (68)$$

Cette équation est formellement identique à l'équation 20. On conclut donc que les coefficients d'analyse par facteurs θ_{ij} correspondent aux fractions de couverture ϑ_{ij} de chaque espèce: $\theta_{ij} = \vartheta_{ij}$.

2.4 Normalisation des spectres infrarouges dans la configuration LP

Supposons que le passage d'une molécule de l'état 1 à l'état 2 ne modifie pas l'aire qu'elle occupe à la surface du métal. C'est donc dire que $\phi_1 = \phi_2 \equiv \phi$ et que $K_1 = K_2 \equiv K$. Ainsi on a:

$$- \ln\left(\frac{I_i}{I_o}\right) = K(\theta_{i1} \alpha_1 + \theta_{i2} \alpha_2) \quad (69)$$

$$-\frac{\cos(\varphi_m)}{2N_r} \ln\left(\frac{I_i}{I_o}\right) = \frac{1}{\phi} (\theta_{i1} \alpha_1 + \theta_{i2} \alpha_2) \quad (70)$$

$$= \frac{1}{\phi} \bar{\alpha}_i^{SAM} \quad (71)$$

$$= \bar{c}^{SAM} \bar{t}^{SAM} \bar{\alpha}_i^{SAM} \quad (72)$$

Ainsi, chaque spectre expérimental multiplié par $\cos(\varphi_m)/2N_r$ correspon-

dra à un spectre d'absorption obéissant à la loi de Beer-Lambert (donc, proportionnel à la concentration, à l'épaisseur et aux coefficients d'absorption de la monocouche).

2.5 Calcul des parties réelle n et imaginaire k de l'indice de réfraction du dodécanethiol

La transformation du spectre ATR par son spectre correspondant de k permet d'éliminer les effets de dispersion anormale [40]. Le calcul du spectre de la partie réelle n et imaginaire k est itératif. Il s'effectue à partir du spectre ATR de la manière suivante [40]:

1. une première approximation de k est calculée avec le spectre ATR à l'aide de l'équation [43]:

$$k_{approx} = ATR(\nu) \frac{\ln(10)}{4 n_{reflex}} n_r(\nu) \sqrt{\sin^2 \theta - \frac{n_\infty^2}{n_r^2(\nu)}} \quad (73)$$

où n_{reflex} est le nombre de réflexions efficaces du cristal ATR , θ l'angle d'incidence du faisceau infrarouge, n_∞ la valeur de la partie réelle de l'indice de réfraction de la substance utilisée à la fréquence infinie et

finalement n_r , l'indice de réfraction du cristal ATR (dépendant de la fréquence)

2. ce spectre de k est utilisé pour calculer une première approximation de n via la relation de Kramers-Krönig [40]:

$$n(\nu) - n_\infty = 4 \int_0^\infty \cos(2\pi\nu l) \left[\int_0^\infty k(\nu') \sin(2\pi\nu' l) d\nu' \right] dl \quad (74)$$

3. ces deux premières approximations de k et n sont utilisées pour calculer le spectre ATR correspondant à l'aide des relations [43]:

$$X(\nu) = n^2(\nu) - k^2(\nu) - n_r^2(\nu) \sin(\theta)^2 \quad (75)$$

$$Y(\nu) = \sqrt{X^2(\nu) + 4n^2(\nu)k^2(\nu)} \quad (76)$$

$$R = \frac{n_r^2(\nu) \cos(\theta)^2 - 2\sqrt{\frac{X(\nu)+Y(\nu)}{2}} n_r(\nu) \cos(\theta) + Y(\nu)}{n_r^2(\nu) \cos(\theta)^2 + 2\sqrt{\frac{X(\nu)+Y(\nu)}{2}} n_r(\nu) \cos(\theta) + Y(\nu)} \quad (77)$$

et

$$ATR = -\text{Log}\left(\frac{R^m + R^{2m}}{2}\right) \quad (78)$$

4. le rapport:

$$k_{approx} \frac{ATR_{exp}}{ATR_{calcul}} = k'_{approx} \quad (79)$$

permet de calculer une nouvelle approximation de k . Les étapes 2 à 4 sont répétées jusqu'à l'obtention de l'égalité:

$$ATR_{calcul} = ATR_{exp} \quad (80)$$

2.6 Spectres infrarouges

Le schéma d'une molécule de dodécane-thiol est représenté à la figure 3. Le grand cercle blanc représente l'atome de soufre alors que les atomes de carbones sont identifiés par des cercles gris et les atomes d'hydrogènes par un petit cercle blanc et des triangles. Le groupe terminal composé d'un atome de carbone associé à trois atomes d'hydrogène est un groupe méthyle CH_3 . Les autres atomes de carbone associés à seulement deux atomes d'hydrogène constituent des groupes méthylènes CH_2 .

Pour l'attribution des bandes d'élongations CH de la molécule de dodécane-thiol, la notation utilisée respecte la convention habituelle, soit ν_a et ν_s

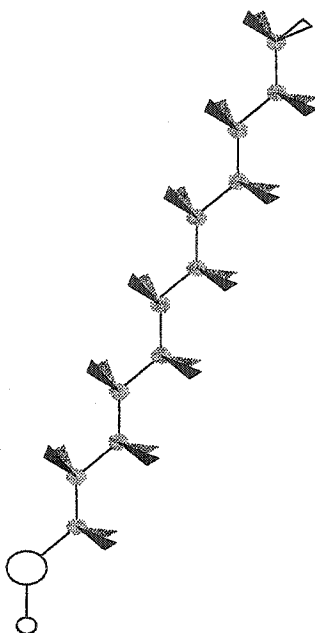


FIG. 3 – Schéma d'une molécule de dodécane-thiol. Le cercle blanc représente l'atome de soufre et les gris les atomes de carbones. Le petit cercle blanc représente un atome d'hydrogène. Les triangles noirs correspondent aux atomes d'hydrogène à l'avant du plan, ceux en gris aux atomes d'hydrogène à l'arrière du plan.

pour les vibrations asymétriques et symétriques. Les symboles *ip* et *op* indiquent l'orientation des vibrations, soit dans le plan (*in plane*) et hors du plan (*out of plane*), respectivement. *FR* représente une résonance de Fermi. Dans les bandes d'élongation d'une chaîne aliphatique, il y en a deux qui sont perturbées par la résonance de Fermi: le mode d'élongation symétrique CH_3 entre en résonance avec l'harmonique du mode de déformation asymétrique CH_3 [41].

TAB. 1 – Attribution des bandes d'élongation $-CH-$ de chaînes hydrocarbonées sur différents substrats et en phase solide.

groupes	modes	$CH_3(CH_2)_nCOOH^a$	$CH_3(CH_2)_nSH^b$	$Cd(CH_3(CH_2)_{18}CO_2)_2^c$	$C_{15}H_{31}CO_2H^d$
		phase solide	Au	Ag	Al_2O_3
$-CH_2-$	ν_a	2916.5	2919	2920	2926
	ν_s	2847.5	2851	2851	2857
$-CH_3-$	$\nu_a(ip)$	2961.0	2965	2962	2966
	$\nu_a(op)$	2953.0	-	-	-
	$\nu_s(FR1)$	2938.0	2937	-	-
	$\nu_s(FR2)$	2871.0	2879	2875	2880

^a Spectre à la température de l'azote liquide [41] et valable pour $n = 3, 7, 11, 17$.

^b Valable pour $n = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 15, 17, 21$. Voir la référence [23] pour plus de détails.

^c Voir la référence [42] pour plus de détails.

^d La valeur indiquée pour $\nu_s(FR)$ est approximative [17].

La figure 4 montre les diagrammes des vecteurs de déplacement d'un groupe CH_2 d'une chaîne alcane. La figure 5 montre les vecteurs de déplacement pour les vibrations d'un groupe CH_3 .

Le tableau 1 donne les attributions des bandes *IR* de *SAM* d'hydrocarbures sur les substrats de références que sont l'or, l'argent et l'oxyde d'aluminium et d'acide carboxylique à chaînes grasses en phase solide [41; 23; 42;

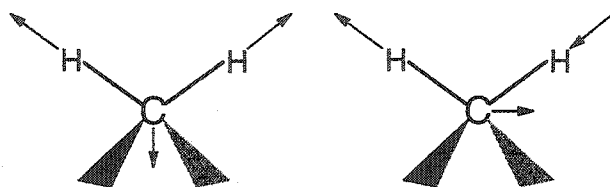


FIG. 4 – *Shéma des vecteurs de déplacements du groupe CH_2 . Diagramme de gauche: élongation symétrique. Diagramme de droite: élongation asymétrique.*

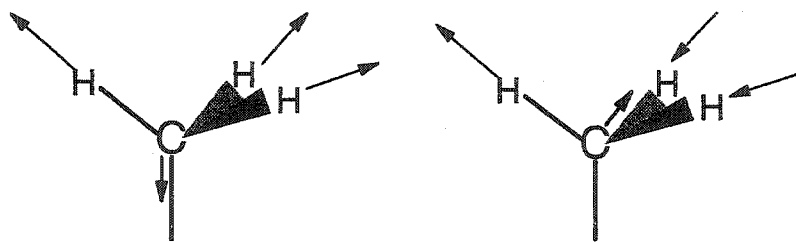


FIG. 5 – *Shéma des vecteurs de déplacements du groupe CH_3 . Diagramme de gauche: élongation symétrique. Diagramme de droite: élongation asymétrique dans le plan. La vibration asymétrique hors du plan est obtenue en inversant le vecteur déplacement d'un des atomes d'hydrogène et en tournant celui de l'atome de carbone hors du plan.*

17].

3 Partie expérimentale

3.1 Spectromètre infrarouge

Les mesures *IR* sont obtenues en utilisant un spectromètre infrarouge par transformées de Fourier modèle 510*P* de *Nicolet* équipé d'un détecteur *DTGS*. Deux fenêtres de *KBr* isolent la chambre de l'extérieur. L'intérieur du spectromètre est purgé avec de l'azote gazeux pour en minimiser les quantités de vapeur d'eau et de CO_2 . Les interférogrammes mesurés sont le résultat d'une accumulation de 1000 balayages. Les spectres de transmission sont obtenues par la transformée de Fourier des interférogrammes. Quant aux spectres d'absorption, ils sont calculés à partir de la relation $-\ln(T)$ où T est un spectre de transmission. Puisque le modèle 510*P* est un appareil à simple faisceau, un spectre de référence doit toujours être enregistré.

3.2 Échantillonnage

3.2.1 Support *ATR*

Le support *ATR* utilisé pour l'acquisition du spectre de dodécane-thiol liquide est représenté à la figure 6. Il est constitué de deux miroirs parabo-

liques, de deux miroirs coniques et d'un cristal de $ZnSe$ d'une longueur de 77 mm et d'un diamètre de 6.7 mm (excluant les deux extrémités coniques d'une hauteur de 8 mm chacune) inséré à l'intérieur d'une cellule de type bateau (*Spectra-Tech*). Un premier miroir conique collecte le faisceau avant de le diriger sur un miroir parabolique. Ce dernier réfléchit la lumière sur la partie conique du cristal de $ZnSe$ avec un angle d'incidence de 45° . Le faisceau infrarouge effectue plusieurs réflexions totale internes à l'intérieure du cristal. A chacune de ces réflexions, une onde évanescente pénètre dans l'échantillon. Les seconds miroirs triangulaire et parabolique dirige le faisceau sur le détecteur pour être analysé.

3.2.2 Support LP

Afin de rendre encore plus accessible la technique de Hansen, nous avons modifié sa configuration initiale en utilisant un support ATR cylindrique dans lequel a été substitué au cristal utilisé pour l' ATR un tube de laiton. La figure 6 montre que le tube correspond au cristal moins les deux extrémités coniques. La longueur L du tube est de 77 mm, le diamètre interne du tube d_{tube} est de 7 mm et l'épaisseur de sa paroi est moins de 1 mm. L'angle d'incidence φ_{air} est de 45° . Ces dimensions permettent au faisceau infrarouge

d'être correctement acheminé à l'intérieure du tube puis envoyé vers le détecteur par les miroirs paraboliques et triangulaires. L'ajustement des miroirs a été réalisé de manière à obtenir la plus grande intensité possible. Ainsi, le signal effectue 11 réflexions sur la face interne du tube.

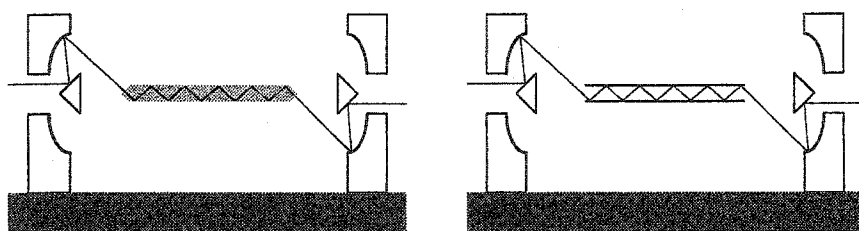


FIG. 6 – Schéma des supports pour l'ATR et le LP. La figure de gauche représente le montage en configuration cylindrique ATR. Celle de droite montre la modification que nous avons réalisée pour obtenir la géométrie LP. Le cristal de ZnSe a été remplacé par un tube de laiton. Les autres parties du support n'ont pas été modifiées. Le rayon est réfléchi successivement par un miroir triangulaire et parabolique avant d'entrer à l'intérieur du cristal de ZnSe. A la sortie du cristal, il est dirigé par les seconds miroirs parabolique et triangulaire vers le détecteur.

3.2.3 Cellule à gaz

Le spectre du dodécane-thiol gazeux a été pris dans une cellule cylindrique de verre avec deux fenêtres de KBr aux extrémités. L'étanchéité est assurée par des joints toriques en caoutchouc. Les dimensions du cylindre sont d'approximativement de 118×54 mm. Le parcours optique de cette cellule est

de 84 mm. Le faisceau infrarouge traverse la cellule dans l'axe du cylindre. Deux robinets branchés dans la paroi du cylindre permettent d'effectuer le vide.

3.3 Traitement des spectres

La région étudiée est comprise entre 2750 cm^{-1} et 3050 cm^{-1} . Le reste du spectre est inutilisable en raison du faible rapport signal sur bruit. Une correction de ligne de base avec un polynôme de degré 1 est appliquée sur chacun des spectres afin d'obtenir une absorption moyenne nulle dans les intervalles $2750 - 2820\text{ cm}^{-1}$ et $3000 - 3050\text{ cm}^{-1}$ où aucune absorption n'est attendue. A noter que l'analyse par facteurs a été réalisée sur un intervalle plus restreint ($2825 - 2985\text{ cm}^{-1}$) dans le but de minimiser les perturbations dues à la présence de traces de vapeur d'eau et de bruit.

3.4 Échantillons

Le 1-dodécane-thiol (Aldrich Chemical, pureté plus grande que 98 + %, $PM = 202.40$, catalog No. 47,136-4) a été utilisé sans purification supplé-

mentaire.

3.4.1 Spectre *ATR* du dodécanethiol liquide.

La saisie du spectre du dodécanethiol liquide a été réalisée à une température de 24 ± 2 °C. Un spectre de référence avec la cellule vide avait été préalablement enregistré.

3.4.2 Spectre de *SAM* de dodécanethiol.

Le tube de laiton a été poli puis rincé à l'acétone avant la déposition de l'alcanethiol. Un spectre de référence avant la déposition du dodécanethiol avait été préalablement enregistré. Comme il a été démontré à la section 2.1, ce spectre de référence est une approximation valable de l'intensité du faisceau avant de pénétrer dans la monocouche. La déposition est effectuée en insérant à l'intérieur du tube une tige de verre d'un diamètre de 3 mm recouverte de dodécanethiol. Un support permet d'éviter que la tige entre en contact avec les parois du tube. Cette déposition est d'une durée de 10 minutes sous vide d'environ 13 Pa. Après la déposition, le tube est transféré immédiatement dans la chambre du spectromètre et le premier spectre est

pris. L'échantillon est maintenu à une température de 35 ± 2 °C.

3.4.3 Spectre de dodécane-thiol gazeux

Le spectre de référence a été enregistré avec la cellule vide. Une petite quantité de dodécane-thiol a été introduite à l'intérieure de la cellule. La vapeur a été obtenue après avoir fait le vide (~ 13 Pa) et avoir chauffé la cellule à environ 40 °C.

3.4.4 Spectre de SAM de dodécane-thiol sur du chrome

La surface interne d'un tube de laiton a été recouverte de chrome par électro-déposition^g. Le spectre de fond de la cellule sèche a été obtenu. Par la suite, le tube a été rempli de dodécane-thiol et laissé en contact pendant 10 minutes.

g. L'électro-déposition a été réalisée par la compagnie *Savik SuperChrome*.

4 Résultats et discussion

La présentation et la discussion des résultats obtenus sera réalisée en deux étapes. La première concerne la structure à grande échelle de la *SAM*, c'est-à-dire la fraction de couverture produite par les molécules et le nombre de couches moléculaires produites. La seconde s'attaque au problème de l'organisation de la *SAM* et de son évolution temporelle.

4.1 Couche monomoléculaire d'alcanethiol

Avant de déterminer la structure de la monocouche, deux points doivent être précisés: *i)* la saturation du substrat est-elle complète et *ii)* est-ce que les molécules forment une monocouche ou une multicouche.

La discussion de ces aspects sera introduite en trois paragraphes distincts. Le premier présentera une sélection de spectres expérimentaux et l'évolution de l'intensité intégrée. Puis viendront dans l'ordre la comparaison de l'amplitude des spectres de ce travail avec ceux de la littérature et finalement une estimation du degré de recouvrement de la surface par le dodécane-thiol. Une remarque sur la déposition de dodécane-thiol sur du chrome terminera cette

section.

4.1.1 Spectres infrarouges de la SAM

Pour comprendre la structure de la monocouche, des mesures infrarouges ont été effectuées. Une sélection de 20 spectres expérimentaux est présentée à la figure 7. L'attribution sur les surfaces de références (l'or, l'argent et l'aluminium) des bandes d'élongations CH est donnée dans le tableau 1 alors que le tableau 2 donne les valeurs pour d'autres surfaces. Les modifications les plus visibles dans la série de spectres sont la diminution progressive de l'intensité des bandes CH_2 à 2854 cm^{-1} et 2925 cm^{-1} accompagnée d'un déplacement vers le rouge alors que les bandes CH_3 localisées à 2877 cm^{-1} et 2963 cm^{-1} ont des intensités qui demeurent constantes. Il est important de remarquer que seule l'intensité des bandes d'élongation des CH_2 varie de façon significative alors que celles associées aux groupe CH_3 restent à peu près constante.

La figure 8 montre l'évolution de l'intensité intégrée. Les valeurs sont rapportées en fraction de l'intensité intégrée du premier spectre expérimental: chaque point de la courbe correspond à une fraction de la forme $\int S_i(\nu) d\nu / (\int S_1(\nu) d\nu)$.

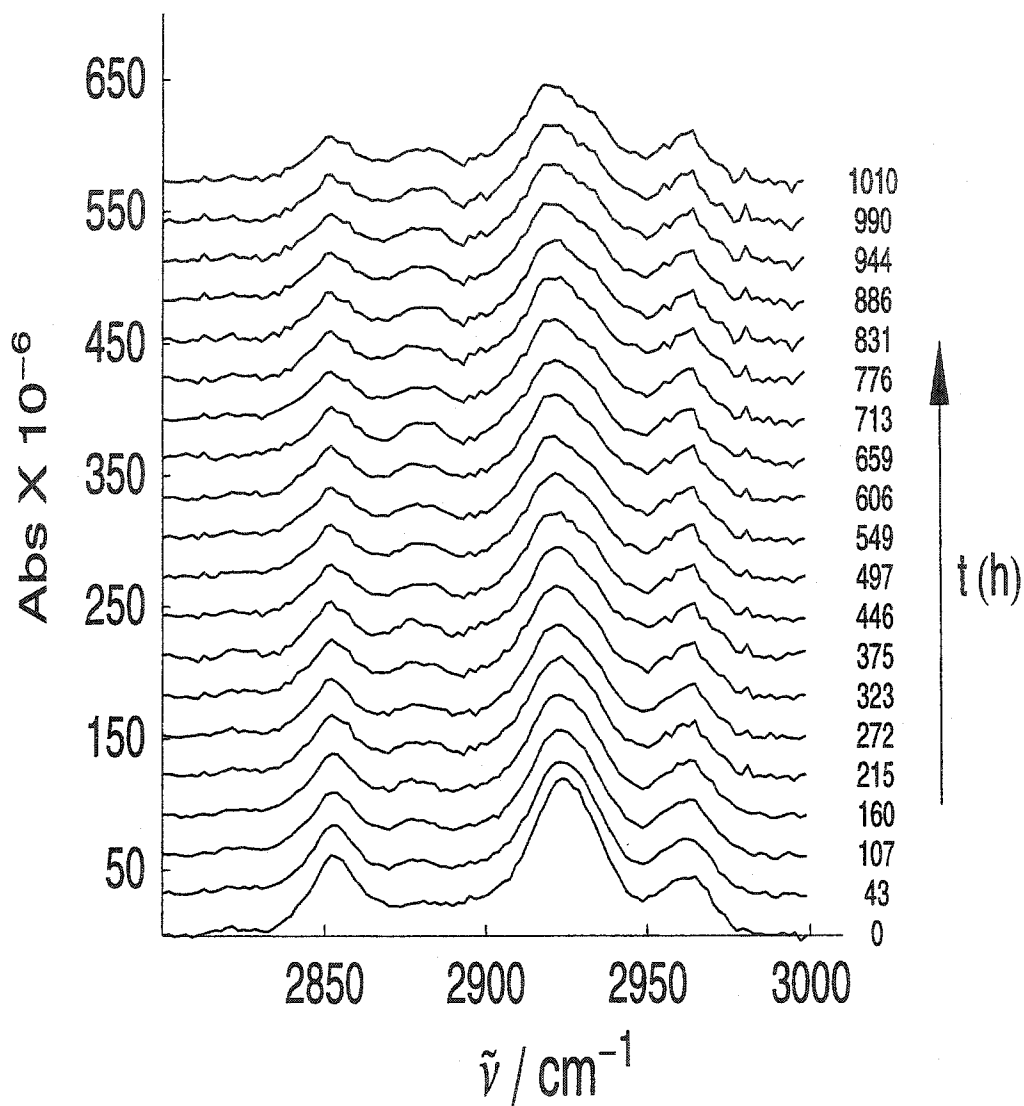


FIG. 7 – Sélection de 20 parmi 470 spectres infrarouges de SAM de dodécane-thiol sur du laiton. La flèche indique l'ordre dans lequel les spectres ont été pris. La petite bande à 2981 cm⁻¹ est due à la présence résiduelle de vapeur d'eau.

TAB. 2 – Attribution des bandes d'élongations $-CH-$ de chaînes hydrocarbonées sur des surfaces de Cu, Ge, GaAs et de laiton.

groupes	modes	$C_{18}H_{37} - SH^a$	$R(CH_2)_nMgX^b$	$X(CH_2)_nSH^c$	$CH_3(CH_2)_{11} - SH^d$
substrat →		Cu	Ge	GaAs	laiton
$-CH_2-$	ν_a	2918.0	2917.1	2918.0	2920.0
	ν_s	2850.0	2848.6	2848.0	2852.0
$-CH_3-$	$\nu_a(ip)$	2964.0	-	-	2964.0
	$\nu_a(op)$	2954.0	-	-	-
	$\nu_s(FR1)$	2935.0	-	-	2934
	$\nu_s(FR2)$	-	-	-	2877.0

^a Voir référence [44] pour plus de détails.

^b Valable pour $R = CH_3$, $X = Cl$ ou $X = Br$ avec $n = 1, 2, 9, 13, 14, 17$. $R = C_6H_5$ et $CH = CH_2$ avec $n = 2$. Voir référence [45] pour plus de détails.

^c Des spectres par transmission et par réflexion ont été pris. Les valeurs indiquées dans le tableau sont celles obtenues par réflexion [46]. Valable pour $X = CH_3$ avec $n = 11 - 21$ et $X = CO_2H$ et CO_2CH_3 avec $n = 15$.

^d Les valeurs de positions sont celles du dernier spectre de la série.

Cette figure montre que l'équilibre a été atteint environ 700 heures après la déposition puisque c'est à partir de ce moment que l'intensité intégrée devient constante. En effet, à l'équilibre, en l'absence de modifications dans l'organisation, le spectre infrarouge de la monocouche ne change plus, ce qui implique une intensité intégrée constante.

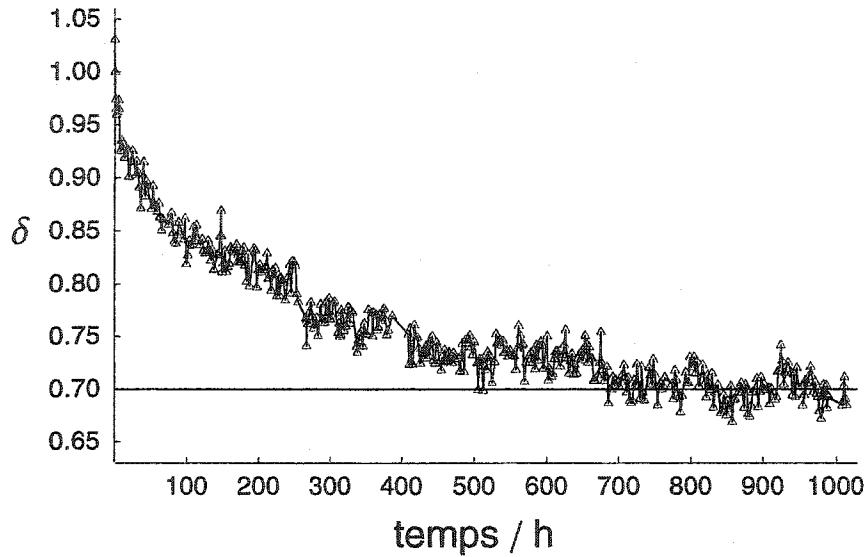


FIG. 8 – Évolution de l'intensité intégrée des spectres de la SAM de dodécane-thiol sur le laiton. L'intensité intégrée a été normalisée par rapport à la première espèce selon la relation $\int S_i(\nu) d\nu / (\int S_1(\nu) d\nu)$.

4.1.2 Intensité absorbée

La comparaison avec les données de la littérature [23; 21; 22; 46] permet de déterminer le degré de couverture de la surface de laiton, dans la mesure où on suppose que les travaux cités portaient sur l'étude de surface saturées et qu'à des intensités identiques correspondent des couvertures identiques^h.

h. Il est raisonnable de supposer que les études ont porté sur des surfaces saturées, dans la mesure où l'intérêt pour ce type de système réside dans des monocouches recouvrant entièrement le substrat.

Chaque valeur d'intensité prise dans la littérature a été corrigée par un facteur $\cos(\text{angle d'incidence})/2$. Cette correction permet de ramener l'intensité correspondante à un angle normal et à un seul passage du faisceau à travers la monocouche. Quatre valeurs pertinentes ont été relevées. Elles sont notées au tableau 3 de même que le nombre d'atomes de carbone des molécules étudiées, de la polarisation de la lumière, de l'angle d'incidence du faisceau et du substrat sur lequel a été déposée les molécules.

TAB. 3 – *Caractéristiques des différents travaux sur les SAM d'alcanethiol.*

	Walczak[22]	Porter[23]	Bensebaa[21]	Ce travail	Sheen[46]
n ^a	12	17	20	12	17
Intensité (μua) ^b	47	70	118	120	896
Polarisation	<i>p</i>	<i>p</i>	non	non	<i>p</i>
Substrat	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Au</i>	<i>laiton</i>	<i>GaAs</i>
Angle d'incidence	80°	86°	85°	45°	55°

^a Nombre de groupes CH_2 dans la molécule d'alcanethiol.

^b ua est l'acronyme de Unité d'Absorbance. Les intensités de la littérature ont été corrigées d'un facteur $\cos(\text{angle d'incidence})/2$.

4.1.3 Nombre de molécules et exposition

Le calcul du nombre de molécules qui ont été déposées sur la surface de métal repose sur trois hypothèses concernant le mécanisme de déposition: i)

la probabilité qu'une molécule adhère au métal lors d'une collision est égale à l'unité [47], *ii*) le dodécane est à l'équilibre avec sa vapeur et *iii*) le flux de molécules entrant en contact avec le métal peut être calculé à partir de données sur l'évaporation du dodécane liquide. La valeur mesurée pour le flux est de $\Phi = 2.151 \times 10^{17}$ molécules $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ [48]. La pression de vapeur du dodécane n'a pu être déterminée. La valeur de $p = 66$ Pa du dodécane a été utilisée [33] comme une approximation de la valeur de celle du dodécane. Les autres valeurs pertinentes pour le calcul de la surface recouverte par les molécules de même que l'exposition sont exposées aux tableaux 4, 5 et 6. Les calculs effectués sont tous regroupés à l'annexe 1 et les résultats au tableau 7.

TAB. 4 – *Grandeurs associées à la géométrie du système.*

	Diamètre interne du tube	Longueur du tube
	de laiton	de laiton
Symboles	d_{tube}	ζ
Unité	mm	mm
Valeurs	7	77

TAB. 5 – *Grandeurs nécessaires au calcul de la déposition.*

	Durée de l'évaporation	Pression dans l'enceinte	Diamètre de la tige	Longueur de la tige recouverte de dodécane
Symboles	Δt_{exp}	p_d	d_{tige}	ζ_{tige}
Unité	s	Pa	mm	mm
Valeurs	600	13	3	77

TAB. 6 – *Grandeurs nécessaires au calcul de l'exposition.*

	Flux moléculaire ^a	Durée de l'exposition	Pression de vapeur ^b du décane	Aire moléculaire ^c de l'alkanethiol sur l'or
Symboles	Φ	Δt_{exp}	p_v	a_{C12-S}
Unité	molécules m ⁻² s ⁻¹	s	Pa	Å ² / molécule
Valeurs	2.151×10^{17}	600	66	21.5

^a Valeur provenant de [48].

^b Valeur provenant de [33].

^c Valeur provenant de [5].

4.1.4 Saturation et couche monomoléculaire

Spectres infrarouges de la SAM L'interaction forte du groupe $S - H$ avec le métal donne lieu à une première couche stable. Une fois que la surface est complètement recouverte, les molécules des couches suivantes ne peuvent profiter d'une telle interaction. Ainsi, les éventuelles couches supplémentaires

ne peuvent former une structure stable et doivent dégazer progressivement. Le passage de δ couches à une seule produirait alors une diminution de l'intensité d'un facteur $(\delta - 1)/\delta$.

La courbe de l'intensité intégrée montre que la valeur à l'équilibre correspond à la diminution de la valeur initiale d'un facteur $1/3$. Mais l'équation $(\delta - 1)/\delta = 1/3$ ne possède pas de solution entière pour δ (la solution de cette équation est $\delta = 1.5$). On en conclut que la diminution d'intensité observée à la figure 8 ne peut être causée par une perte de couches supplémentaire.

Comparaison de l'intensité absorbée L'examen du tableau 3 montre qu'il existe un écart notable entre les différentes valeurs d'intensité rapportées dans la littérature. Ces différences peuvent être le résultat de la contribution de deux effets distincts; soit la nature du substrat utilisé et l'angle d'incidence du faisceau sur la monocouche.

L'utilisation de substrats divers a évidemment une incidence sur la structure de la monocouche et indirectement, sur l'amplitude des spectres d'ab-

sorption. Un second appel à la littérature permet de mettre en évidence le caractère variable de l'intensité absorbée en fonction du substrat utilisé. Une monocouche de $CH_3(CH_2)_{17}SH$ a été réalisée par Sheen et *al* [46] sur du $GaAs(100)$. Ils ont obtenus pour la bande d'élongation asymétrique CH_2 une intensité de 896 μua . Cette valeur est 8 à 20 plus grande que celles rapportées précédemment. Malgré tout, il est peu probable que ce soit le seul changement du substrat qui produise un tel abaissement d'intensité d'absorption.

La distance traversée par le faisceau infrarouge dans la monocouche dépend fortement de la précision de l'angle d'incidence. En effet, pour un angle d'incidence de 86° , un écart de seulement 1° produit une variation de près de 25 %, tandis qu'une telle variation pour un angle d'incidence de 45° n'implique qu'un changement inférieur à 2 %. Puisque l'amplitude du spectre d'absorption est directement proportionnelle au parcours optique, les valeurs obtenues pour un fort angle d'incidence peuvent varier considérablement d'un travail à l'autre si la précision de cet angle n'est pas grande (dans les références citées, cette précision n'est pas indiquée). Ainsi, il se peut que les écarts d'intensité observé au tableau 3 soient produits par une incertitude

trop grande sur l'angle d'incidence.

Exposition Il est important de noter que la valeur calculée à l'annexe 1 de surface recouverte est environ 29 fois plus importante que celle du laiton exposée à la vapeur (voir l'annexe 1). De plus, la valeur d'exposition admise pour réaliser la saturation complète sur un substrat d'or est d'environ 10^5 L [49; 50]. La valeur calculée (voir tableau 7) est près de 3000 fois supérieure à la valeur admise. Par contre, deux effets négligés dans le calcul laissent croire que la valeur d'exposition trouvée surestime la valeur réelle. En effet, la pression du gaz de dodécane-thiol ne peut être supérieure à 13 Pa qui est la pression maintenue par le système de pompes à l'intérieure de l'enceinte où la déposition a été effectuée. Cette première correction ramène la valeur d'exposition à environ 6×10^7 L, ce qui correspond à près de 590 fois la valeur nécessaire pour obtenir la saturation rapportée dans la littérature. A noter également que la valeur de 13 Pa est obtenue après environ 5 minutes de déposition. Cette seconde correction tend à abaisser encore la valeur d'exposition calculé, mais il est fort probable qu'elle demeure plus grande que la valeur nécessaire pour obtenir la saturation.

TAB. 7 – *Grandeurs calculées.*

	Nombre de réflexions	Surface de métal disponible	Surface de dodécane-thiol exposée au vide	Nombre de molécules évaporées	Surface recouverte par les molécules	Exposition de la surface au dodécane-thiol ^a
Symboles	N_r	ΔS_{laiton}	ΔS_{liq}	$N_{\text{C12-S}}$	ΔS	ϵ
Unité	<i>sans unité</i>	m^2	m^2	molécules	m^2	L
Valeurs	11	1.7×10^{-3}	7.2×10^{-4}	9.5×10^{16}	2.1×10^{-2}	3×10^8

^a Grandeurs mesurées en Langmuir (L) où 1 L = 10^{-6} Torr s.

Examinés globalement, les éléments de la discussion précédente concernant l'évolution de l'intensité intégrée, la comparaison de l'intensité à celles de la littérature et le calcul de l'exposition de la surface permettent de déterminer que la déposition a produit un film monomoléculaire recouvrant entièrement toute la surface de laiton. En effet, la variation de l'intensité intégrée permet d'affirmer qu'aucune couche supplémentaires ne s'est formée initialement alors que le résultat fourni par l'analyse du degré d'exposition montre que cette dernière était suffisante pour saturer la surface de laiton. Finalement, la comparaison de l'intensité absorbée avec celles de la littérature montre que les valeurs obtenues sont acceptables. On conclut que la

déposition a produit un film *monomoléculaire* recouvrant entièrement *toute* la surface de laiton.

4.1.5 Dépositon de dodécanethiol sur le chrome

La déposition directe de dodécanethiol liquide sur le chrome n'a produit aucune monocouche: la présence de dodécanethiol sur le chrome n'a put être détectée. Le chrome est ainsi le premier métal rapporté à ne pas supporter la formation d'une *SAM* d'alcanethiol.

4.1.6 Conclusion portant sur une monocouche d'alcanethiol

Ces premiers résultats obtenus dans une géométrie *Light-Pipe* montrent qu'il est possible d'obtenir un film monomoléculaire de dodécanethiol sur un substrat particulier comme le laiton. Il reste maintenant à déterminer si cette approche originale a produit une monocouche organisée comparable à celles obtenues sur des substrats plus conventionnels comme l'or, l'argent ou l'aluminium.

4.2 Structure d'une *SAM* de dodécanethiol sur du laiton

La discussion de cette section sera réalisée en deux parties. La première traitera du dodécanethiol en phase gazeuse, liquide et solide. Ces trois états constitueront un cadre utile pour l'étude de la *SAM* de dodécanethiol sur le laiton. La seconde montrera les résultats de l'analyse par facteurs; c'est-à-dire les spectres des deux espèces constituant la monocouche et les coefficients associés. La comparaison des spectres des espèces avec ceux des trois états de référence permettront de déterminer la structure de la monocouche de dodécanethiol sur le laiton.

4.2.1 Dodécanethiol gazeux, liquide et solide.

Les spectres de la phase gazeuse et liquide sont présentés à la figure 9. Les données du $CH_3(CH_2)_nCOOH$ en phase solide sont supposées bien caractériser le dodécanethiol solide [41]. La position des bandes d'élongations *CH* des trois états de références sont données au tableau 8 et celles de la littérature aux tableaux 1 et 2.

TAB. 8 — Attribution des bandes d'élongations $-CH-$ pour le dodécane-thiol gazeux liquide, solide et en monocouche.

groupes	modes	Gazeux	Liquide ^a	Premier spectre ^b	Dernier spectre ^c	Solide ^d
$-CH_2-$	ν_a	2930	2925	2925.0	2920.0	2916.5
	ν_s	2860	2854	2854.0	2852.0	2847.5
$-CH_3-$	$\nu_a(ip)$	2966	-	2963.0	2964.0	2961.0
	$\nu_a(op)$	-	2956	-	-	2953.0
	$\nu_s(FR1)$	-	-	-	2934	2938.0
	$\nu_s(FR2)$	2897	2896	2877.0	2877.0	2871.0

^a Valeurs provenant du spectre de k du dodécane-thiol liquide de la figure 9.

^b Ce premier spectre expérimental de la série est supposé bien décrire l'état de la monocouche immédiatement après la déposition des molécules de dodécane-thiol sur le laiton.

^c Ce dernier spectre expérimental de la série est supposé bien décrire la monocouche une fois l'équilibre atteint.

^d Valeurs provenant de [41].

État gazeux. Le spectre du dodécane-thiol gazeux est présenté à la figure 9. Le dodécane-thiol gazeux possède les bandes les plus élevées en fréquence par rapport à tous les autres états de référence. La bande $CH_2 - \nu_s$ est importante pour la détermination de la quantité de défauts que contient la chaîne aliphatique. Typiquement, plus la fréquence est élevée, plus est grande la quantité de défauts associés à la chaîne [21; 23; 20; 22; 19].

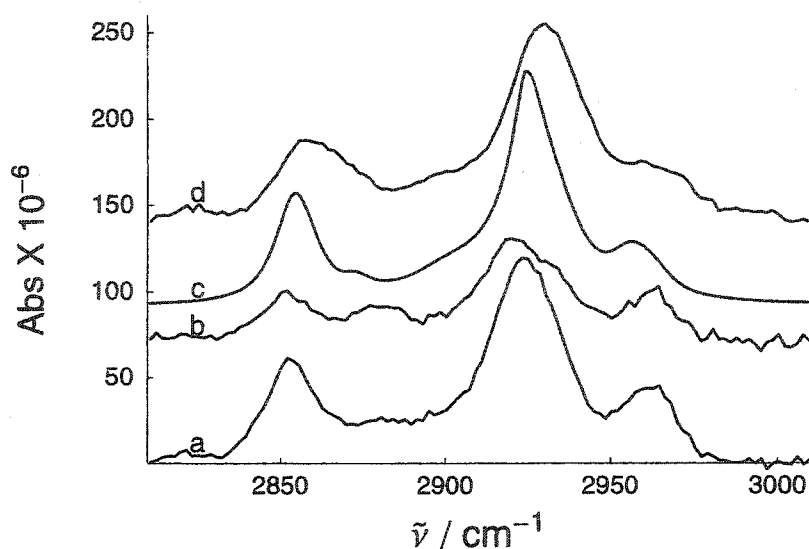


FIG. 9 – Spectres expérimentaux de dodécanethiol déposé sur le laiton. Spectre a: premier spectre expérimental. Spectre b: dernier spectre expérimental. Spectre c: dodécanethiol liquide. Spectre d: dodécanethiol gazeux. L'intensité intégrée de chaque spectre a été normalisée par rapport à celle du spectre de la première espèce.

État liquide. Le spectre *ATR* du dodécanethiol liquide de même que ceux de k et de n sont présentés à la figure 10. Les spectres de k et de n sont calculés à partir du spectre *ATR* selon la méthode décrite à la section 2.5. Cette transformation d'un spectre *ATR* en spectres de k et de n permet d'éliminer les effets de dispersion anormale [40]. Dans la configuration *ATR* utilisée, $n = 6.6$ [40], $\theta = \frac{\pi}{4}$ et $n_{\infty} = 1.4589$ [33]. La position des bandes d'élongations CH_2 du dodécanethiol liquide est abaissée de 5 cm^{-1} et 6 cm^{-1}

par rapport à la phase gazeuse pour les modes asymétrique et symétrique, respectivement. C'est donc dire que les défauts de conformations sont moins nombreux dans la phase liquide que dans la phase gazeuse. Par contre, la bande $CH_3 - \nu_s(FR2)$ ne présente à toute fin pratique aucun changement de position: moins de 1 cm^{-1} (déterminé par dérivée seconde des spectres d'absorbance).

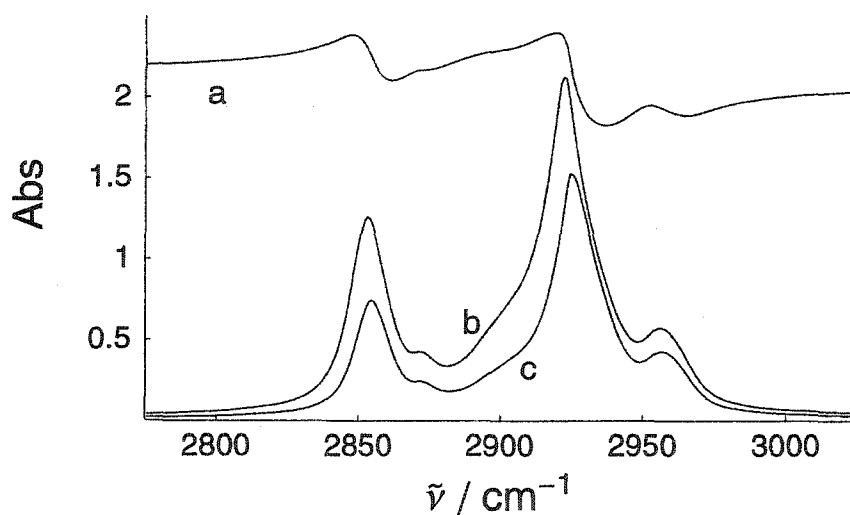


FIG. 10 – Spectres ATR, de k et n du dodécane-thiol liquide. Spectre a: spectre de n . Spectre b: spectre ATR. Spectre c: spectre de k . Le spectre de n a été multiplié par 3 et décalé de -2.25 unités d'absorbance. A noter que l'unité d'absorbance (Abs) n'est valable que pour le spectre b. Les spectres a et c n'ont pas d'unité.

État solide. Les valeurs de l'état solide sont celles de l'acide hexadécanoïque à la température de l'azote liquide [41]. Cet état se distingue nettement des états gazeux et liquide: les fréquences des bandes sont beaucoup plus basses.

4.2.2 Analyse par facteurs

L'analyse par facteurs des spectres expérimentaux est une technique puissante pour l'analyse et l'interprétation de spectres infrarouges. Appliquée aux spectres de la *SAM* de dodécane-thiol sur le laiton, elle permet d'en déterminer les espèces constitutantes. Cette section présente les résultats ainsi obtenus en suivant la méthode exposée à la section 2.3.2.

Le premier et le dernier spectre de la série expérimentale ont été sélectionnés comme première et deuxième espèce. Pour chacun des spectres expérimentaux, la fonction résidus définie à l'équation 18 a été minimisée. Cette minimisation a permis de calculer les fractions de couverture ϑ_{i1} et ϑ_{i2} de la première et de la deuxième espèce.

Spectres de résidus. Les spectres de résidus de la figure 11 correspondent à la sélection de spectres expérimentaux de la figure 7. Ils montrent que le choix des espèces est adéquat dans la mesure où les spectres de résidus sont constitués uniquement de bruit. Ainsi, la monocouche de dodécane-thiol sur le laiton est constituée de deux types de molécules.

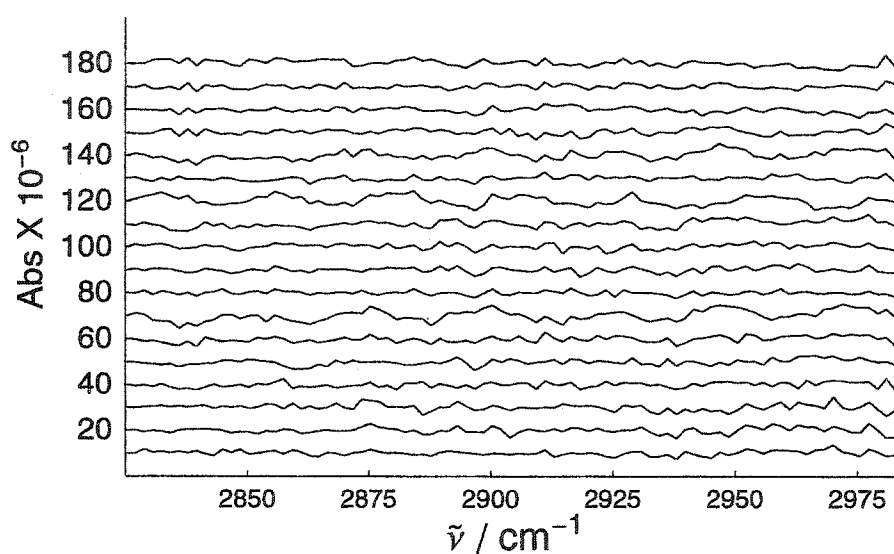


FIG. 11 – *Spectre de résidus résultant de l'analyse par facteurs.* Ces spectres montrent que le choix des deux espèces est adéquat puisqu'ils ne sont constitués que de bruit.

Fractions de couverture. Le graphique des fractions de couverture est présenté à la figure 12. Le spectre de la première espèce contient peu de bruit

alors que le second, de plus faible intensité, est plus affecté par la présence des signaux résiduels. Ceci explique pourquoi la courbe de coordonnées associée à cette espèce est moins nette, en plus d'afficher quelques points rebelles.

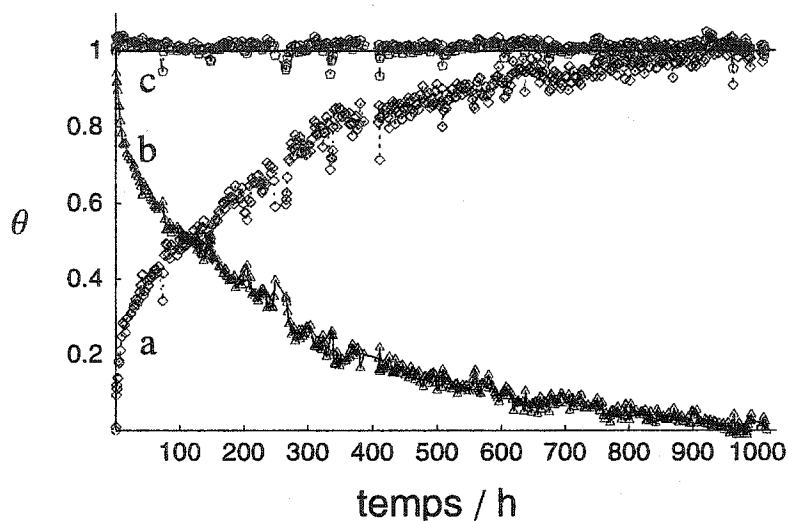


FIG. 12 – Fractions de couverture des deux espèces. Courbe a: première espèce. Courbe b: deuxième espèce. Courbe c: somme des coefficients. Ces fractions de couverture sont calculés par la méthode décrite à la section 2.3.2.

Première espèce. Le spectre de la première espèce est présenté à la figure 13. Il correspond au premier spectre de la série expérimentale. En considérant la position des bandes, le spectre de la première espèce se situe entre ceux des phases liquide et solide (voir tableau 8). La bande $CH_2 - \nu_a$ est située à

2925 cm^{-1} , soit à la même position que dans la phase liquide. La position de l'élongation $\text{CH}_3 - \nu_s(\text{FR2})$ à 2877.0 cm^{-1} est par contre plus près de la phase solide à 2871.0 cm^{-1} .

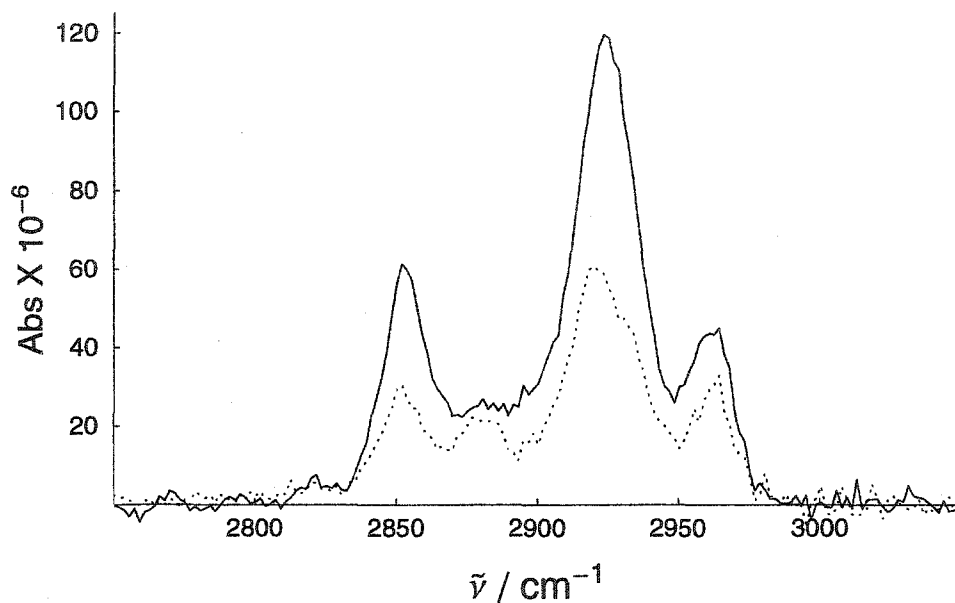


FIG. 13 – Spectres des espèces propres de dodécane-thiol sur le laiton. Trait plein: première espèce. Trait pointillé: deuxième espèce. La première espèce correspond au premier spectre de la série tandis que le dernier spectre a été sélectionné comme représentatif de la seconde espèce.

Deuxième espèce. Le spectre de la deuxième espèce est présenté à la figure 13. Il correspond au dernier spectre de la série expérimentale. A l'ex-

ception de la bande $CH_3 - \nu_a(ip)$, la position des bandes du spectre de la deuxième espèce se situent toutes entre celles de la première espèce et de l'état solide (voir tableau 8). Par rapport à la première espèce, la vibration $CH_2 - \nu_a$ présente un abaissement en fréquence de 5 cm^{-1} , se rapprochant ainsi d'environ 4 cm^{-1} de la phase solide. A noter que la bande $CH_3 - \nu_s(FR2)$, lors du passage de la première à la seconde espèce, n'affiche aucun déplacement. La seconde bande visible associée au groupe CH_3 , soit $\nu_a(ip)$, ne présente également aucun changement notable de position (environ 1 cm^{-1}). A noter que ce spectre contient plus de bruit que le spectre de la première espèce.

4.2.3 Structure d'une SAM de dodécane-thiol sur du laiton

A la section 4.1, nous avons démontré deux résultats importants. Premièrement, la surface de laiton a été complètement recouverte par les molécules de dodécane-thiol et deuxièmement, l'exposition au dodécane-thiol a produit un film monomoléculaire. La présente section a pour but de déterminer l'organisation de la monocouche produite. Ce but sera atteint en utilisant l'analyse par facteurs. Les spectres des espèces constituant la monocouche seront comparés à ceux de trois états de références: soit la phase gazeuse, la phase liquide

et la phase solide.

Le graphique 14 montre la dynamique d'assemblage des deux types de molécules. Les courbes de ce graphique montrent le déplacement des bandes d'élongations $CH_2-\nu_a$, $CH_2-\nu_s$ et $CH_3-\nu_s(FR2)$ pour la phase gazeuse, la phase liquide, la première espèce, la deuxième espèce et la phase solide. On voit que les molécules de la première espèce sont dans un état intermédiaire, possédant des caractéristiques de la phase liquide (présence de défauts de conformation dans les chaînes alyphatiques) et de la phase solide (environnement des groupes CH_3 similaire). De plus, c'est dans la phase gazeuse que le dodécane-thiol possède le plus de défauts conformationnels. Ce résultat est instructif dans la mesure où il permet de connaître l'état des molécules avant d'entrer en interaction avec le substrat métallique.

L'insertion des deux espèces dans la séquence *gaz-liquide-espèce 1-espèce 2-solide* est utile pour déterminer l'évolution de la structure de la SAM. En discutant de l'ensemble de la séquence comme si les molécules avaient réellement exécuté cette série de transitions, il sera possible de faire ressortir la structure de la SAM de dodécane-thiol.

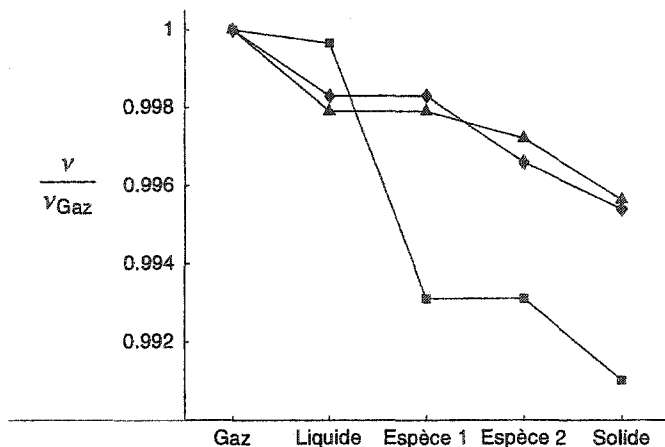


FIG. 14 – Variation de la position de la bande $\text{CH}_2 - \nu_a$, $\text{CH}_2 - \nu_s$ et $\text{CH}_3 - \nu_s(\text{FR2})$ d'une SAM de dodécane-thiol sur du laiton. Losange: élongation symétrique CH_2 . Triangle: élongation asymétrique CH_2 . Carré: élongation symétrique CH_3 . Pour les bandes CH_2 , la variation de la position des bandes est caractérisée par la présence d'un plateau formé par la transition liquide-première espèce alors que pour l'élongation CH_3 , le plateau est formé par la transition première espèce-deuxième espèce.

Il y a une importante différence qualitative entre les molécules des phases gazeuse et liquide d'une part, et celles des deux espèces et de la phase solide, d'autre part: les premières sont relativement libres de se déplacer tandis que les secondes sont contraintes. Dans la phase gazeuse, les molécules peuvent se trouver dans toutes les orientations relatives possibles.

Une dynamique similaire est conservée en phase liquide. Mais la constance de la position des bandes CH_3 lors du passage du gaz au liquide n'implique

pas nécessairement que l'environnement de ce groupe en phase liquide est identique à celui de la phase gazeuse. En effet, dans la phase liquide, la liaison entre un groupe CH_3 avec un groupe CH_2 est relâchée par l'interaction entre ce CH_2 avec un autre groupe CH_2 d'une molécule voisine. Ceci a comme conséquence de faire remonter la fréquence des bandes de vibrations CH_3 . Par contre, l'interaction d'un tel groupe CH_3 avec un CH_3 ou un CH_2 d'une molécules voisine a l'effet contraire. Alors, le bilan net de cette dynamique est que la position des bandes de vibrations CH_3 en phase liquide est identique à celle de la phase gazeuse. De plus, il est important d'observer que le passage du gaz au liquide fait diminuer l'abondance des défauts conformationnels des chaînes alyphatiques.

Le contexte est différent pour les trois autres états. Ainsi, les molécules de la première et de la deuxième espèce sont contraintes sur le substrat de laiton alors que celles de la phase solide sont confinées dans un réseau. L'adsorption des molécules d'alcanethiol sur un substrat implique une baisse d'entropie [21] alors que la liaison *S-métal* impose la distance intermoléculaire. On conclut alors que sous l'effet de ces deux contraintes, les molécules adsorbées sur le laiton ne peuvent plus adopter une organisation aléatoire

comme dans la phase gazeuse. Quant aux molécules de la phase solide, la basse température permet de minimiser l'énergie d'interaction et d'éliminer les défauts conformationnels [41].

Le changement de mobilité se produit lors de la transition *liquide-première espèce*. Le graphique 14 montre que lors de cette transition, la position des bandes d'élongations CH_2 ne changent pas. Comme la surface de laiton est complètement saturée (voir section 4.1), les chaînes alyphatiques ne sont plus en contact avec le métal [9; 10; 11; 12]. Mais comme la fréquence de vibration des deux modes associés au CH_2 sont similaires à celle de l'état gazeux, cela signifie que les chaînes alyphatiques possèdent encore de nombreux défauts conformationnels comme dans le gaz. Par contre, le glissement en fréquence des bandes CH_3 est notable. Un tel abaissement est typique d'une plus grande interaction entre groupes voisins. Ceci est rendu possible par la nouvelle orientation des chaînes qui contraignent les groupes CH_3 dans un même plan. L'environnement qu'ils expérimentent est alors similaire à celui de la phase solide. Ceci explique le rapprochement en fréquence des bandes d'élongations de la première et de la deuxième espèce avec celles de la phase solide et réciproquement, l'éloignement de celles de la phase gazeuse.

Dans le passage de la première à la deuxième espèce, les seules modifications perceptibles sont confinées au niveau de la chaîne alyphatique qui adopte progressivement une configuration *tout-trans*. Quant aux groupes CH_3 , lors de cette même transition, ils ont déjà adoptés la configuration minimisant l'énergie d'interaction avec leurs voisins.

La rapidité de la réorganisation peut être appréciée à partir du graphique des coefficients d'analyse par facteurs 12. La demi-vie de la première espèce est approximativement 110 heures alors que l'équilibre est atteint après environ 700 heures. On peut donc considérer que la réorganisation de la *SAM* est initialement rapide alors qu'elle ralentit considérablement par la suite.

La discussion précédente a permis de montrer qu'il est possible d'obtenir un film monomoléculaire dodécane-thiol bien organisé sur un substrat original tel que laiton. La structure de cette monocouche est similaire à celle obtenue sur l'or, l'argent ou l'aluminium.

5 Conclusion

Le présent travail a permis d'étudier la variation temporelle de la structure d'une monocouche autoassemblée de dodécane-thiol sur un substrat de laiton par spectroscopie infrarouge.

La saisie des spectres infrarouge a été réalisée dans une configuration de type *LP*. Cette approche originale dans l'étude d'une *SAM* a permis d'obtenir des spectres infrarouges de bonne qualité montrant ainsi que la spectroscopie infrarouge est un bon outil pour la caractérisation de films monomoléculaires sur un substrat métallique. De plus, la géométrie *LP* permet de donner une seconde vie à un accessoire de transfert optique utilisé uniquement pour l'*ATR*.

L'analyse par facteurs a de plus constitué un nouvel outil d'étude. Elle a permis de mettre en évidence la présence de deux espèces distinctes de molécules adsorbées sur le substrat de laiton. La première est obtenue lorsque les vapeurs du dodécane-thiol viennent en contact avec le métal. C'est alors un état amorphe, assimilable à la phase liquide. La deuxième espèce est obtenue suite à la réorganisation des molécules et est caractérisée par un plus grand degré d'organisation où les chaînes aliphatiques sont dans un environnement

cristallin similaire à la phase solide. Ces résultats ont permis de démontrer qu'il est possible d'obtenir une monocouche de dodécane-thiol bien organisée sur un substrat original tel que le laiton.

Les coefficients d'analyse par facteurs ont permis de valider ce modèle à deux espèces dans la mesure où ils montrent clairement que les molécules passent de la première à la deuxième espèce. Cet aspect de la réorganisation est visible lorsque les spectres des espèces constituant la *SAM* sont placés dans la séquence *gaz-liquide-première espèce-deuxième espèce-solide*. Ils montrent également que la monocouche bien organisée est obtenue 700 heures après la déposition du dodécane-thiol sur le laiton.

Références

- [1] Langmuir, I., *Science* **84**, 379, 1936
- [2] Lehn, J.-M., *Science* **295**, 2400, 2002
- [3] Lehn, J.-M., *Proc. Nat. Acad. Sc.* **99**, 4763, 2002
- [4] Nuzzo, R.G. et Allara, D.L., *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4481, 1983
- [5] Poirier, G.E., *Chem. Rev.*, **97**, 1117, 1997
- [6] Ulman, A., *An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly*, Academic Press, 1991
- [7] Ulman, A., *Chem. Rev.*, **96**, 1533, 1996
- [8] Schreiber, F., *Prog. Surf. Sci.*, **65**, 151, 2000
- [9] Poirier, G.E., *Langmuir*, **15**, 1167, 1999
- [10] Poirier, G.E., Fitts, W.P. et White, J.M., *Langmuir*, **17**, 1176, 2001
- [11] Fitts, W.P., White, J.M. et Poirier, G.E., *Langmuir*, **18**, 2096, 2002
- [12] Fitts, W.P., White, J.M. et Poirier, G.E., *Langmuir*, **18**, 1561, 2002
- [13] Poirier, G.E., *Langmuir*, **10**, 2853, 1994
- [14] Poirier, G.E., Tarlov, M.J. et Rushmeir, H.E., *Langmuir*, **10**, 3383, 1994
- [15] Poirier, G.E. et Tarlov, M.J., *J. Phys. Chem*, **99**, 10966, 1995
- [16] Poirier, G.E., *Langmuir*, **13**, 2019, 1997

- [17] Allara, D.L. et Nuzzo, R.G., *Langmuir*, **1**, 52, 1985
- [18] Allara, D.L. et Nuzzo, R.G., *Langmuir*, **1**, 45, 1985
- [19] Nuzzo, R.G., Korenic, E.M. et Dubois, L.H., **93**, 767, 1990
- [20] Nuzzo, R.G., Dubois, L.H. et Allara, D.L., *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 558,
1990
- [21] Bensebaa, F, Ellis, T.H., Badia, A. et Lennox, R.B., *Langmuir* **14**, 2361,
1998
- [22] Walczak, M.M., Chung, C., Stole, S.M., Widrig, C.A. et Porter, M.D.,
J. Am. Chem. Soc., **113**, 2370, 1991
- [23] Porter, M.D., Brigh, T.B., Allara, D.L. et Chidsey, C.E.D., *J. Am.*
Chem. Soc. **109**, 3559, 1987
- [24] Laibinis, P.E., Whitesides, G.M., Allara, D.L., Tao, Y.-T., Parikh, A.N.
et Nuzzo, R.G., *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7152, 1991
- [25] Chen, S.H. et Frank, C.W., *Langmuir*, **5**, 978, 1989
- [26] Nuzzo, R.G., Fusco, F.A. et Allara, D.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2358,
1987
- [27] Troughton, E.B., Bain, C.D., Whitesides, G.M., Nuzzo, R.G., Allara,
D.L. et Porter, M.D., *Langmuir*, **4**, 365, 1988
- [28] Yu, B.-Z., Hansen, W.N. et Ward, J., *App. Spectrosc.*, **43**, 113, 1989

- [29] Hansen, W.N. et Hansen, G.J., *App. Spectrosc.*, **41**, 553, 1987
- [30] Hansen, W.N., Andrew, J.F. et Hansen, G.J., *App. Spectrosc.*, **41**, 562, 1987
- [31] Cort, B., Andrew, J.F. et Hansen, G.J., *App. Spectrosc.*, **41**, 493, 1987
- [32] Lorrain, P., Corson, D.R. et Lorrain, F., *Electromagnetic fields and waves*, Freeman, 3^e édition, 1996
- [33] Weast, R., *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, 1976
- [34] Barrow, G.M., *Physical chemistry*, McGraw Hill Book Company, 4^e édition, 1979
- [35] Max, J.-J. et Chapados, C., *J. Chem. Phys.*, **116**, 4626, 2002
- [36] Max, J.-J. et Chapados, C., *Phys. Chem. A*, **106**, 6452, 2002
- [37] Max, J.-J. et Chapados, C., *J. Phys. Chem. A*, **105**, 10681, 2001
- [38] Max, J.-J. et Chapados, C., *J. Chem. Phys.*, **115**, 2664, 2001
- [39] Malinowski et Howery, D.G., *Factors analysis in chemistry*, Robert E. Krieger Publishing Company, 1989
- [40] Max, J.-J. et Chapados, C., *Appl. Spectrosc.*, **53**, 1045, 1999 et références incluses
- [41] Hill, I.R. et Levin, I.W., *J. Chem. Phys.*, **70**, 842, 1979
- [42] Allara, D.L. et Swalen, J.D., *J. Chem. Phys.*, **86**, 2700, 1982

- [43] Bertie, J.E. et Eysel, H.H., *Appl. Spectrosc.*, **39**, 392, 1985
- [44] Laibinis, P.E., Whitesides, G.M., Allara, D.L., Tao, Y.-T., Parikh, A.N.
et Nuzzo, R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7152, 1991
- [45] He, J., Lu, Z.-H., Mitchell, S.A. et Wayner, D.D.M., *J. Am. Chem. Soc.*,
120, 2660, 1998
- [46] Sheen, C.W., Shi, J.-X., Martensson, J., Parikh, A.N. et Allara, D.L.,
J. Am. Chem. Soc., **114**, 1514, 1992
- [47] Schwartz, P., Schreiber, F., Eisenberger, P. et Scoles, G., *Surf. Sci.*, **423**,
208, 1999
- [48] Max, J.-J. et Trudel, M., Taux d'évaporation du dodécane-thiol, Rapport
interne, Université du Québec à Trois-Rivières, 2003
- [49] Kondoh, H., Kodoma, C. et Nozoye, H., *J. Phys. Chem.*, **102**, 2310, 1998
- [50] Schreiber, F., Eberhardt, A., Leung, T.Y.B., Schwartz, P., Wetterer,
S.M., Lavrich, D.J., Berman, L., Fenter, P. et Eisenberger, P., *Phys.*
Rev. B, **57**, 12476, 1998
- [51] Savitsky, A. et Golay, M.J., *Langmuir*, **36**, 1627, 1964

Annexe

Annexe 1: Calculs d'exposition et de recouvrement.

Annexe 2: Programmes *Mathematica* de traitement de spectres infrarouges.

6 Annexes

6.1 Annexe 1: Calculs d'exposition et de recouvrement

Toutes les valeurs nécessaires pour effectuer les calculs d'exposition et de recouvrement sont exposées aux tableaux 4, 5 et 6. Les résultats obtenues sont regroupés au tableau 6.

La surface de dodécane-thiol exposée au vide est donnée par:

$$\Delta S_{liq} = \pi \times d_{tige} \times \zeta_{tige} \quad (81)$$

$$= (3.1) (0.0030 \text{ m}) (0.077 \text{ m}) \quad (82)$$

$$= 7.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \quad (83)$$

Le nombre de molécules produites durant l'évaporation est donné par:

$$N_{evap} = \Phi \times \Delta S_{liq} \times \Delta t_{exp} \quad (84)$$

$$= (2.2 \times 10^{17} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}) (7.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2) (600 \text{ s}) \quad (85)$$

$$= 9.5 \times 10^{16} \quad (86)$$

Puisque la surface occupée par une molécule est connue, la surface recouverte durant les 10 minutes de l'évaporation est:

$$\Delta S = N_{evap} \times a_{C12-S} \quad (87)$$

$$= (9.5 \times 10^{16}) (2.2 \times 10^{-19} \text{ m}^2) \quad (88)$$

$$= 2.1 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \quad (89)$$

La surface de laiton disponible est:

$$\Delta S_{laiton} = \pi \times d_{tube} \times \zeta \quad (90)$$

$$= (3.14) (0.0070 \text{ m}) (0.0770 \text{ m}) \quad (91)$$

$$= 1.7 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \quad (92)$$

L'exposition ε de la surface est calculée simplement en multipliant la pression du gaz de dodécane par le temps d'évaporation. Prenant comme valeur de la pression du gaz la pression de vapeur du dodécane, on trouve:

$$\varepsilon = p_v \times \Delta t_{exp} \quad (93)$$

$$= (66 \text{ Pa}) (600 \text{ s}) \quad (94)$$

$$= 39600 \text{ Pa s} \quad (95)$$

$$= 297.07 \text{ Torr s} \quad (96)$$

$$\simeq 3 \times 10^8 \text{ L} \quad (97)$$

où un Langmuir (L) correspond à 1×10^{-6} Torr s.

6.2 Annexe 2: Programmes de traitements de spectres

Tous les programmes ont été réalisés avec *Mathematica* (version 4.0 et 4.1).

Dans toutes les fonctions, les spectres doivent être des listes de couples $\{\text{fréquence}, \text{intensité}\}$. Lorsque deux ou plusieurs spectres entre comme variables dans une fonction, ils doivent être d'égale longueur et posséder la même distribution en fréquences.

La section *Traitement simple* contient des fonctions qui ne s'appliquent qu'à un ou deux spectres tandis que la seconde section *Traitement en série* contient le même type de fonctions réalisant essentiellement les mêmes opérations mais sur des listes de spectres en plus des fonctions nécessaires pour réaliser l'analyse par facteurs d'une séquence de spectres.

6.2.1 Traitement simple.

Combinaison linéaire. Cette fonction permet d'obtenir la combinaison linéaire $(\text{constant}1) \text{ spectre}1 + (\text{constante}2) \text{ spectre}2$ sans modifier les fré-

quences.

```
CombinaisonLineaire[constante1_, spectre1_, constante2_, spectre2_] :=
```

```
Apply[{{#1, (constante1)#2} &, spectre1, {1}} +  
      Apply[{{(0)#1, (constante2)#2} &, spectre2, {1}}]
```

Produit. Cette fonction calcule le produit de deux spectres en multipliant les intensités de *spectre1* par celle de *spectre2*. Les intensités du premier et du deuxième spectre sont multipliées par *constante1* et *constante2*, respectivement. Cette fonction n'affecte en rien les fréquences des spectres.

```
Produit[constante1_, spectre1_, constante2_, spectre2_] :=
```

```
Apply[{{#1, (constante1)#2} &, spectre1, {1}}*  
      Apply[{{#1/#1, (constante2)#2} &, spectre2, {1}}]
```

Division. Cette fonction calcule le rapport de deux spectres en divisant les intensités de *spectre1* par celle de *spectre2*. Les intensités du premier et du deuxième spectre sont multipliées par *constante1* et *constante2*, respectivement. Cette fonction n'affecte en rien les fréquences des spectres.

```
Division[constante1_, spectre1_, constante2_, spectre2_] :=
```

```
Apply[{#1, (constante1)#2} &, spectre1, {1}]/
```

```
Apply[{#1/#1, (constante2)#2} &, spectre2, {1}]
```

Écart-carré. Cette fonction calcule la somme des écart-carrés de la combinaison linéaire $\text{spectre1} - \text{spectre2}$.

```
EcartCarre[spectre1_, spectre2_] :=
```

```
Plus @@ ((#[[2]]^2) & /@ CombinaisonLineaire[1, spectre1, -1, spectre2])
```

Minimisation de la somme des écarts-carrés. Cette fonction détermine quel coefficient α minimise la somme des écart-carrés de la combinaison linéaire $\text{spectre2} - \alpha \text{spectre1}$. La valeur de départ pour la recherche du minimum est déterminée par la variable *zero*.

```
MinimisationEcartCarre[spectre1_, spectre2_, zero_] :=
```

```
FindMinimum[
```

```
  EcartCarre[spectre2, {#1, (variable)#2} & @@@ spectre1],
```

```
  {variable, zero}]
```

Intégration. Cette fonction calcule l'intensité intégrée d'un spectre entre les fréquences supérieure et inférieure notées *frequenceInf* et *frequenceSup*, respectivement. Elle procède en séparant la liste de points en groupe (de longueur *nbPointsFit*) puis effectue une régression polynomiale (de degré *degreFit*) sur chacun des groupes. Chacun des polynômes obtenus est ensuite intégrés dans les bornes appropriées. L'intensité intégrée est obtenue est additionnant simplement la contribution de chaque polynôme.

```
IntensiteIntegre[spectre_, frequenceInf_, frequenceSup_, nbPointsFit_,  
  degreFit_] :=
```

```
Block[
```

```
  {data = Select[spectre, (frequenceInf < #[[1]] < frequenceSup) &]],
```

```
  dataFits = {First[#] [[1]], Last[#] [[1]],
```

```
    Fit[#, Table[x^m, {m, 0, degreFit}], x]} & /@
```

```
  Partition[data, nbPointsFit, nbPointsFit - 1];
```

```

Plus @@ (Integrate#[[3]], {x, #[[1]], #[[2]]} ] & /@ dataFits)

]

```

Dérivation. La technique de dérivation implémentée par cette fonction est celle de Savitsky-Golay [51]. La dérivée est calculée entre les fréquences *frequenceInf* et *frequenceSup*. Le nombre de points pour les régressions est fixé par la variable *nbPointsFit* et le degré par *degreFit*. Quant à l'ordre de la dérivée, elle est déterminée par la variable *ordreDerivation*.

```

Derivation[spectre_, ordreDerivation_, frequenceInf_, frequenceSup_,
  nbPointsFit_, degreFit_] :=

Block[

  {data = Select[spectre, (frequenceInf < #[[1]] < frequenceSup) &]},

  {#[[(nbPointsFit + 1)/2, 1]],

    D[Fit[#, Table[x^m, {m, 0, degreFit}], x], {x, ordreDerivation}] /.

    x -> #[[(nbPointsFit + 1)/2, 1]]} & /@

  Partition[data, nbPointsFit, 1]

]

```

Soustraction de la ligne de base. Cette fonction permet de soustraire la ligne de base d'un spectre entre les fréquences *frequenceInf* et *frequenceSup*. La ligne de base à soustraire est formée d'une liste de points défini par une liste d'intervalles de fréquences correspondante *listeBlocPoints* (par exemple, {{2600,2650},{3050,3100}}). Une régression polynomiale de degré *degreFit* est effectuée pour calculer la ligne de base.

```
SoustractionLigneBase[spectre_, frequenceInf_, frequenceSup_,
    listeBlocPoints_, degreFit_] :=

Block[

    {data = Select[spectre, (frequenceInf < #[[1]] < frequenceSup) &]},

    dataFit =

    Flatten[#, 1] &@

    Table[Select[

        data, (listeBlocPoints[[m, 1]] < #[[1]] <

        listeBlocPoints[[m, 2]]) &], {m, 1,

        Length[listBlocPoints]};

    fitLigneBase = Fit[dataFit, Table[x^m, {m, 0, degreFit}], x];
```



```
Apply[{#1, #2 - fitLigneBase /. x -> #1} &, data, {1}]
```

```
]
```

Lecture des fichiers *PCIR*. Cette fonction permet d'effectuer la lecture d'un fichier portant l'extension *.ifg*. *LecturePCIR[adresse_String]* permet de lire un seul fichier. La variable *adresse* doit correspondre au nom complet du fichier à traiter (par exemple, *c : \windows\bureau\...\sample.ifg*). L'exécutable *binary* doit être dans un répertoire visité par *Mathematica*.

```
Install["binary"];
```

```
LecturePCIR[adresse_String] :=
```

```
Block[
```

```
{chaine = OpenReadBinary[adresse, FilenameConversion -> Identity]},
```

```
SetStreamPosition[chaine, 71];
```

```
PositionNbPts =
```

```
ReadBinary[chaine, Int32, ByteOrder -> LeastSignificantByteFirst] +
```

```

141;

SetStreamPosition[chaine, PositionNbPts];

NbPts = ReadBinary[chaine, Int32];

SetStreamPosition[chaine, 79];

PositionDebutPts = ReadBinary[chaine, Int32];

SetStreamPosition[chaine, PositionDebutPts];

ReadListBinary[chaine, Single, NbPts]

]

```

Construction des spectres d'absorbance. Cette fonction permet de transformer un interférogramme en spectre d'absorbance.

```

CalculSpectreAbsorbance[interBackground_List, interSample_List] :=

```

```

Block[

```

```

    {delta = 632.8*10^(-7), intSample = Abs@Fourier@interSample,
    intBack = Abs@Fourier@interBackground},

```

```

frequences =
  Table[m/(delta*Length[intSample]), {m, 0,
    Length[intSample] - 1}];

intensites = intSample/intBack;

data = Apply[{#1, -Log[#2]/Log[10]} &,
  Transpose[{frequences, intensites}], {1}];

Drop[data, -(Length[data])/2]

]

```

6.2.2 Traitement en série.

Analyse par facteurs. Cette fonction permet de réaliser l'analyse par facteurs d'une liste de N spectres (*listeSpectreExp*) à partir d'une liste d'espèces propres (*listeEspece*). Elle retourne une liste contenant la somme des écart-carrés pour chacun des spectres expérimentaux en première position et une deuxième liste en position 2 qui contient la liste des facteurs calculés.

```
CoefficientAnalyseFacteur[listeEspece_, listeSpectreExp_] :=
```

```

Block[

  {listeIntEsp = (Transpose[#] // Last) & /@ listeEspece,
  listeIntSpectreExp = (Transpose[#] // Last) & /@ listeSpectreExp},

  variables = Array[c, Length[listEspece]];

  dataFacteurs =

  Table[FindMinimum[

    Plus @@ ((#^2) & /@ (listeIntSpectreExp[[i]] -

      Plus @@ (variables*listeIntEsp))), ##] & @@ ({#1,

    0} & /@ variables), {i, 1, Length[listEspece]}];

  dataSommeEcartCarre = (#[[1]]) & /@ dataFacteurs;

  dataCoeff =

  Transpose[(variables /. #) & /@ (#[[2]]) & /@ dataFacteurs];

  {dataSommeEcartCarre, dataCoeff}

]

```

La fonction *SpectreResidus* permet de calculer les spectres de résidus après

que l'analyse par facteurs ait été réalisée. Les variables *dataAnalyseFacteurs*, *listeSpectreExp* et *listeSpectreEsp* représentent, respectivement, les résultats de l'analyse par facteurs obtenus avec la fonction *CoefficientAnalyseFacteur*, la liste de spectres expérimentaux et la liste des espèces propres.

```
SpectreResidus[dataAnalyseFacteurs_, listeSpectreExp_, listeSpectreEsp_] :=
```

```
Block[
```

```
    {coeff = Transpose[dataAnalyseFacteurs[[2]]],
```

```
    listeIntEsp = (Transpose[#] // Last) & /@ listeSpectreEsp,
```

```
    listeIntSpectreExp = (Transpose[#] // Last) & /@ listeSpectreExp},
```

```
    Table[
```

```
        listeIntSpectreExp[[i]] - Plus @@ (coeff[[i]]*listeIntEsp), {i, 1,
```

```
        Length[listaSpectreExp]}}
```

```
]
```

Lecture en série des fichiers *PCIR*. Cette fonction permet d'effectuer la lecture de fichiers portant l'extension *.ifg*. Elle exécute la lecture d'une série de fichier dont les derniers symboles de l'adresse sont des nombres allant de *numeroMin* à

numeroMax. L'exécutable *binary* est nécessaire pour utiliser cette fonction.

```
Install["binary"];
```

```
LectureSerieInterferogrammes[adresse_, numeroMin_, numeroMax_] :=
```

```
LecturePCIR[#] & /@
```

```
Table[adresse <> ToString[m] <> ".ifg", {m, numeroMin, numeroMax}]
```

Construction en série des spectres d'absorbance. Cette fonction permet de transformer une série d'interférogrammes en spectres d'absorbance.

```
CalculSerieSpectreAbsorbance[interBackground_, listeInterSample_] :=
```

```
CalculSpectreAbsorbance[interBackground, #] & /@ listeInterSample
```

Soustraction de la ligne de base en série. Cette fonction permet de soustraire la ligne de base d'une série de spectres définit par *listeSpectre*.

```
SoustractionLigneBaseSerie[listaSpectre_, frequenceInf_, frequenceSup_,
```

```
listeBlocPoints_, degreFit_] :=
```

```

SoustractionLigneBase[#, frequenceInf, frequenceSup, listeBlocPoints,
    degreFit] & /@ listeSpectre

```

Calcul de l'intensité intégrée en série. Cette fonction permet de calculer l'intensité intégrée d'une série de spectres (*listeSpectre*).

```

IntensiteIntegreSerie[listeSpectre_, frequenceInf_, frequenceSup_,
    nbPointsFit_, degreFit_] :=

IntensiteIntegre[#, frequenceInf, frequenceSup, nbPointsFit, degreFit] & /@

listeSpectre

```

Dérivation en série. Cette fonction permet de calculer la dérivée d'une série de spectres (*listeSpectre*).

```

DerivationSerie[listeSpectre_, ordreDerivation_, frequenceInf_, frequenceSup_,
    nbPointsFit_, degreFit_] :=

Derivation[#, ordreDerivation, frequenceInf, frequenceSup, nbPointsFit,
    degreFit] & /@ listeSpectre

```